멤브레인(Membrane Journal)
Vol.6, No.4, December, 1996, 203-212

Poly(vinyl Alcohol) 용액의 한외여과 특성과 이론적 고찰

이 상 화† · 이 영 철*

경원대학교 화학공학과, *생산기술연구원 청정생산기술연구팀
(1996년 1월 19일 접수, 1996년 10월 1일 채택)

Ultrafiltration Characteristics of Poly(vinyl Alcohol) Solution and Theoretical Investigations

Sangwha Lee† and Youngchul Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Kyungwon University San 65, Bokjung-Dong, Sojung-Ku, Sungnam-City, Kyunggi-Do
*Korea Academy of Industrial Technology, 371-36 kasan-dong, kumchun-gu, Seoul, Korea
(*Received January 19, 1996, Accepted October 1, 1996*)

요 약 : 본 연구의 목적은 수용성고분자 PVA의 한외여과 실험을 통해 한계투과량(limiting flux) 현상에 미치는 조업변수들의 효과들을 고찰하고, 또한 겔층모델(gel-layer model)의 한계성을 극복하기 위해 열전달 계수의 개념을 도입한 Amiar 모델식을 바탕으로 새로운 모델식을 제시하여 이의 적용 가능성을 살펴보았다. Polysulfone 재질의 평판막(MWCO=20,000)과 중공사형막(MWCO=30,000)을 사용하여 막내선속도, 투과압력, 온도, PVA 농도 등의 변화에 따른 한외여과 특성을 살펴보았다. 실험결과를 통해 polysulfone 재질의 막을 통한 PVA의 한외여과 과정은 겔층형성에 따른 투과저항 메커니즘이 작용하는 것으로 나타났다. 반면에 중공사형막의 경우는 한계투과량 조건하에서 겔층모델에 의해 예측할 수 없는 upward 한계투과량 현상이 관측되었다. 점성도 보정인자(viscosity correction factor)가 포함된 새로운 모델식의 적용을 통해서 upward 한계투과량 현상을 예측하였으나 완전히 만족할만한 결과를 얻지 못했다. 그러나 이와 같은 모델식의 적용을 통해서 PVA의 한외여과 과정이 투과용액의 점성도와 매우 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있었다.

Abstract: The operating parameters influencing on limiting flux was investigated in the ultrafiltration of PVA, and a new model, which is based on the Amiar model using the concept of heat transfer coefficient, was devised to overcome the limitation of gel-layer model. Using polysulfone plate-unit membrane (MWCO=20,000) and hollow-fiber membrane (MWCO=30,000), ultrafiltration characteristics of PVA was examined with the variation of operating parameters such as cross flow velocity, transmembrane pressure, temperature, and PVA concentration. According to experimental results, the ultrafiltration of PVA through polysulfone membrane is mainly controlled by well-known phenomena of concentration polarization caused by gel-layer formation. On the contrary, in hollow fiber membrane was observed upward limiting flux which can not be explained by gel-layer model. New model was applied to predict the upward limiting flux behavior with partial satisfaction. The application of new model including viscosity correction factor, however, revealed that PVA ultrafiltration is closely related to the viscosity of permeating fluid.

1. 서 론

한외여과는 초기의 실험실규모의 연구대상에서 다양한 비대칭막의 개발에 힘입어 최근에 이르러서는 중요한 산업공정의 하나로써 실용화되고 있다. 압력을 추진력으로하는 한외여과 분리공정에서는 막의 기공크기에 따라 용질(solute)과 용매(solvent)를 분리하게 되므로 막의 기공보다 큰 용질은 투과되지 못하고 재순환되어 농축된다. 한외여과 공정은 특별한 화학물질의 첨가나 상 변화가 수반되지 않으므로 수용액상에 녹아있는 단백질이나 효소의 분리 및 정제에 주로 사용하였다. 최근에는 산업폐수중에 녹아있는 유용한 화학성분들을 회수하여 재사용하는 분야에 응용함으로써, 자원의 재활용 및 환경오염의 방지를 동시에 수행하고 있다. 한외여과 공정은 높은 투과도에 기인한 저압공정이 가능하며, 에너지 소모량이 적고, 간단한 시스템 설계 및 사용목적에 따른 장치의 변경이 쉬워 다른 분리공정(증류, 침강, 응석, 흡착)들에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있다. 반면에 막분리 공정의 응용에 있어서는 많은 제한성을 가지는데 주된 원인은 막의 오염 및 이에 따른 막성능(주로 투과도)의 급격한 저하현상이다.

막의 성능저하를 일으키는 오염현상은 크게 가역적인 것과 비가역적인 것으로 구분된다. 비가역적인 오염현상은 일반적으로 fouling이라 불리는데, 막과 투과용액간의 물리-화학적 상호작용에 의해 막의 성능이 저하되거나 용질의 일부가 막의 기공을 차단하여 막기공 구조의 변형을 가져오는 경우가 이에 속한다. 한편 투과되지 못하는 용질이 막 표면에 겔층을 형성하여 막투과 저항의 증가를 가져오는 경우가 있는데 이는 물리적 세척에 의해 쉽게 제거할 수 있으므로 가역적인 오염현상으로 분류한다. 일반적으로 한외여과되는 용질의 분자량이 큰 경우에는 삼투압 효과를 무시할 수 있으며 기존의 연구들은 PVA의 한외여과 과정을 겔층형성에 따른 투과저항의 증가로 해석하고 있다[1, 2].

한외여과시 배제되는 용질의 농도가 막표면의 용해한도(solubility limit)를 넘게되면 겔층이 형성되고 더 이상의 압력증가도 투과유속(permeate flux)의 증가에 영향을 미치지 못하는 한계투과량(limiting flux) 상태에 이르게 된다. Michaels[3]는 화공의 고전이론인 film theory를 이용하여 한계투과량과 투과용질의 농도간에 선형적인 semi-logarithmic 관계를 예측하였다. 이 모델식은 한계투과량 현상에 대한 간단한 해석과 쉬운 이해를 가능하게 해주어 폭넓게 사용되고 있으나 본질적 이해에는 많은 제한을 가져다 준다. 예를 들어 겔층모델식에 의해 얻어지는 겔농도는 막의 종류 및 수력학적(hydrodynamic) 조건들에 따라 변하는 비독립적인 변수이며, 실제로 겔농도 이상에서는 한계투과량이 영(zero)이 되지않는 경우가 실험적으로 많이 관측되고 있다[2-5].

본 연구의 목적은 수용성 고분자인 PVA의 한외여과 실험을 통해 겔층형성에 따른 한계투과량 현상을 고찰하고, 또한 겔층모델의 한계성을 극복하기 위해 점성도 보정인자를 도입한 새로운 모델식을 제시하여 이의 적용가능성을 살펴보았다.

2. 이 론

겔층형성에 따른 막의 성능저하(즉, 투과유속의 감소)는 여러 모델식들에 의해 해석되고 있는데 그중 겔층형성에 기인한 투과저항의 증가로 해석하는 겔층모델(gel-layer model)이 폭넓게 사용되고있다. 이 모델식의 중요한 가정중의 하나는 막과 벌크(bulk) 용액의 계면사이에 용질이 축적하여 투과저항이 증가한다는 것이다. 다시 말하면 막표면에 배제되는 용질의 농도가 증가하게 되면 계면용액은 더이상 Newtonian 유체의 성질을 나타내지 못하고 점탄성(viscoelastic)의 성질을 나타내게 되어 겔층이 형성된다는 것이다. 결국 막표면에 형성된 겔층과 벌크 유체사이에 농도구배가 생기게되어 겔층표면으로부터 벌크상(bulk phase)으로 용질의 확산이 일어나게 되는 것이다. 한계투과량 조건에서 압력구배에 의해 막표면으로 전달되는 용질의 양이 겔층 표면으로부터 역 확산되는 용질의 양과 같다는 가정하에 유도된 식은 다음과 같다. 이때 용질이 완전히 배제된다고 가정한 경우이다[3].

$$J = k \ln(C_w/C_b),\ k = D/\delta \qquad (1)$$

서론에서도 언급했듯이, 위 식은 실험데이터를 해석하고 이해하기가 편리하다는 장점때문에 폭넓게 사용되고 있으나 실제현상을 이해하는 데에는 한계성을 가지고 있다. 예를 들어 용액의 농도가 묽은 경우에는 확산계수, D와 농도분극층두께, δ의 함수로 정의되는 물질전달계수, k는 일정하게 유지된다고 가정할 수 있지만 농도가 진한 용액에는 이와 같은 가정을 적용할 수 없다. 왜냐하면 D와 δ는 투과용질의 농도의 함수이기 때문이다. 또한 계면용액의 물리-화학적

성질(physico-chemical property)은 벌크상과는 상당히 다르므로 정확한 이동현상을 묘사하기 위해서는 계면용액의 물리-화학적 성질과 농도분극층내의 이동성질(transport property)간의 상관관계를 이해하는 것이 필요하다. Nakao[2] 등은 실험을 통해서 겔농도가 일정하지 않고 농도 및 유량의 함수임을 밝혔고 실제 많은 경우에서도 겔농도는 사용되는 막의 종류나 장치의 형태, 그리고 조업변수에따라 변하는 비독립적인 인자임이 밝혀졌다.

이와 같은 겔층형성모델의 한계성을 극복하기 위하여 여러 모델 식들이 제시되었으나 여기서는 열전달계수의 개념을 적용한 Amiar 모델식을 먼저 소개하고 이에 바탕을 둔 새로운 모델식을 제시하여 적용가능성을 살펴보았다.

2. 1. Amiar 모델

Amiar는 열전달현상에서 유도된 점성도 보정인자(viscosity correction factor)를 한외여과의 물질전달현상에 적용하여 겔층모델식의 한계를 극복하고자 했다. 예를 들어 물질전달계수를 벌크상에서의 점성도와 막표면에서의 점성도간의 비의 함수로 나타냈고(즉, $k/k_o=(\mu_B/\mu_M)^n$) 용질의 막표면농도, C_M은 한계투과량의 이론적 조건(즉 $dJ/dC_M=0$)에 의해 결정하였다[5].

$$-\frac{n}{\mu_M}\left(\frac{d\mu}{dC}\right)_M=\frac{-1}{C_M\ln(C_M/C_B)} \tag{2}$$

하지만 열전달현상에서의 점성도 효과는 정확히 물질전달의 경우와 같지 않다. 왜냐하면 농도분극층내에서의 농도분포가 열전달현상이 일어나는 표면에서의 온도분포보다 비선형적인 경향이 더 강하게 나타나기 때문이다. 물질전달 현상에 대한 물리적 의미의 적용가능성은 차치하고라도, Amiar 모델식은 한외여과의 농축공정시 관측되는 물질전달계수의 감소 및 막표면농도의 증가현상을 예측해준다. Amiar가 적용한 물질전달계수는 한외여과현상에 기초를 두지 않고 다른 이동현상들(열전달, 모멘텀전달)과 관련된 식들로부터 유도되었기 때문에 이 식이 맞지 않는 특별한 경우에는 다른 함수들의 적용도 가능하다.

2. 2. 변형된 Amiar 모델

2. 2. 1. 확산계수

Continuum 유체역학과 고전 열역학으로부터 유도된 Stokes-Einstein(S-E)식은 액상에서의 거대 구형입자의 확산현상에 대한 이론적 기초를 제공해준다. S-E 관계식에 따르면 온도 및 다른 구조적 인자가 일정하게 유지될 경우 농도가 낮은 거대분자(macromolecules)의 확산계수와 점성도간에는 반비례관계가 성립한다[6].

$$D=\frac{kT}{6\pi\gamma_M\mu}\propto\frac{f(T,\gamma_M)}{\mu} \tag{3}$$

기상에 비해 액상에서의 확산현상은 분자간의 복잡한 상호작용으로 인해 비이상적인 양상을 나타내는 경우가 많으며 제시되는 실험식도 매우 복잡하다. 그러나 열역학적이나 조성에 따른 복잡한 상호작용에도 불구하고 S-E 식을 응용한 모델식들은 거대분자의 확산계수와 점성도간의 반비례관계를 역시 예측해주고 있다[7, 8]. 예를 들어 Wilke-Chang식에 따르면 묽은 용액에서 용질의 점성도와 확산계수간에는 반비례관계가 성립하며, BSA(bovine serum albumin)의 경우 이와 같은 관계가 실험적으로 관측되었다[9]. 고농도의 거대분자(예를 들어, 진한 polymer 용액)의 경우에는 자유부피분율(free volume fraction)의 함수로 표현되는 확산계수와 점성도간에 반비례관계가 성립하는 자유부피이론(free-volume theory)이 적용된다[10, 11].

계면용액에서의 용질의 농도는 매우 높은 겔층으로부터 상대적으로 낮은 벌크상에 걸쳐 분포되기 때문에, 한외여과시 농도분극층내에서의 거대분자의 확산계수는 점성도와의 반비례 관계를 이용하여 나타낼 수 있다. 따라서 다른 물질전달조건 및 구조적 요소(geometric factors)들이 일정하게 유지된다고 가정하면 농도분극층내에서의 거대분자의 확산계수는 점성도와의 반비례관계를 이용하여 다음과 같이 표시할 수 있다 : $D \propto 1/\mu$ or $D/D_B=\mu_B/\mu$

2. 2. 2. 새로운 모델의 유도

일반적으로 점성도는 농도의 함수이므로 농도분극층내의 계면용액의 점성도는 겔층형성이 이루어진 막표면으로부터 벌크상에 이르는 거리에 따라 지수함수적으로 감소한다. 따라서 막표면으로부터 거리에 따른 점성도의 변화는 열전달의 유사관계식을 이용하여 식(4)와 같이 지수함수로 나타낼 수 있으며, 이때 상수 α는 거리 y에 따른 μ의 변화를 나타내 준다[5].

$$\mu=\mu_M\exp(-\alpha y/\delta),\ \alpha=\ln(\mu_M/\mu_B) \tag{4}$$

점성도에 대한 지수관계식 (4)와 확산계수와 점성도

Table 1. Specifications of Ultrafiltration Modules Used in This Experiment

		Plate-unit Membrane	Hollow-fiber Membrane
MODEL NO.		DDS-GP61	SKUS-206-0830
MWCO		20,000	30,000
Module	Membrane Size	11 × 2.5 (cm × cm)	(0.8/1.4) × 50 (mm/mm × cm)
	Membrane Area	0.00275 m^2	0.7 m^2
	Cross-sections	0.75×10^{-4} m^2	3.5×10^{-4} m^2
	Membrane Sze	11 × 2.5 (cm × cm)	0.8/1.4 (mm/mm)
Maximum Pressure (kg/cm^2)		10	5
Maximum Temperature (℃)		80	
pH Ranges		1-14	
Membrane Material		Polysulfone	

간의 반비례관계식을 이용하여 한외여과현상에 대한 물질수지식을 세우면 다음과 같다.

$$JC = -D\frac{dC}{dy} = -D_B(\mu/\mu_B)\frac{dC}{dy} \quad (5)$$

$$B.C.: C = C_M \text{ at } y = 0$$

$$C = C_B \text{ at } y = \delta$$

농도분극층의 두께를 δ라고 가정하여 식 (5)를 적분하면 다음과 같은 관계식을 구할 수 있다.

$$J = k_0(\mu_B/\mu_{Logmean})\ln(C_M/C_B) \quad (6)$$

$$where,\ \mu_{Logmean} = \frac{\mu_M - \mu_B}{\ln(\mu_M/\mu_B)}$$

이 경우에 물질전달계수의 점성도 보정인자로써 $\mu_B/\mu_{Logmean}$이 포함되어 있고 막표면 농도는 위에서 언급된 관계식(2)를 이용하여 결정하였다. 실제의 한외여과 현상을 고려할 때 물질전달계수는 막표면으로부터 벌크상에 이르는 물질전달의 변화를 나타내야 하므로, 식(6)의 점성도 보정인자에 막표면과 벌크상의 점성도 값들의 로그평균치(logmean)가 들어있는 것은 의미가 있다.

2.2.3. 물질전달계수

비다공성의 매끄러운 관내에서의 유체의 흐름 및 다공성의 거치른 막의 경우(농도분극에 따른 점성도와 확산계수의 변화가 수반되는 경우)에 열전달 유사(heat transfer analogy)와 차원분석(dimensional analysis)에 의해 얻어지는 물질전달계수는 일반적으로 다음과 같이 표현된다[4, 12-16].

$$k \propto \frac{velocity^a\, diffusivity^b}{G_F{}^c viscosity^d} \propto \frac{diffusivity^b}{viscosity^d} \propto \frac{1}{viscosity^{b-d}} \quad (7)$$

이때 다른 실험변수들이 일정하다고 가정하면 물질전달계수, k는 확산계수와 점성도간의 반비례관계를 이용하여 유체의 점성도만의 함수로 표현할 수 있다.

열전달 유사와 차원분석에 의해 유도된 물질전달계수는 점성도의 멱수(power)로 나타나므로, 새로이 유도된 모델식에서 점성도 보정인자에 멱수를 취하는 것은 실제공정에서 의미를 갖을 수 있다. 다음 장에서는 Amiar가 제시한 점성도 보정인자와 멱수 법칙을 도용하여 새로이 얻어진 보정인자의 적용가능성을 타진해 보고자한다.

$$Amiar\ model: k = k_0(\mu_B/\mu_M)^n \quad (8)$$

$$Logmean\ model: k = k_0(\mu_B/\mu_{Logmean})^n$$

3. 실험장치 및 방법

수용성 고분자인 PVA의 한외여과 특성을 연구하기 위해 유체의 막내선속도, 투과압력, 온도 등의 조업변수들과 PVA 농도가 막의 투과도에 미치는 영향을 살펴보았다. 사용된 막의 종류는 polysulfone 재질의 DDS사 제품의 평판막과 SKI사 제품의 중공사형 막을 사용하였다. 본 실험에 사용한 평판막과 중공사형막의 특징은 Table 1에 잘 나타나 있다.

장치그림은 Fig. 1에 나타난 바와 같이, 펌프를 통해 원수탱크(feed tank)로부터 유입된 유체가 한외여과막을 통해 일부는 permeate로 빠져나가고 대부분의 유체는 다시 원수탱크로 유입되는 회분식 장치

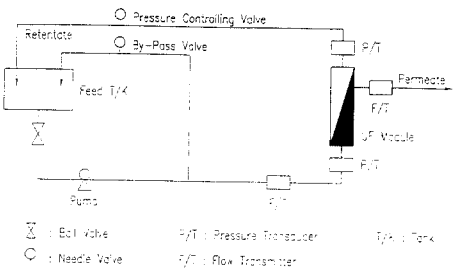

Fig. 1. Schematic diagram of ultrafiltration apparatus.

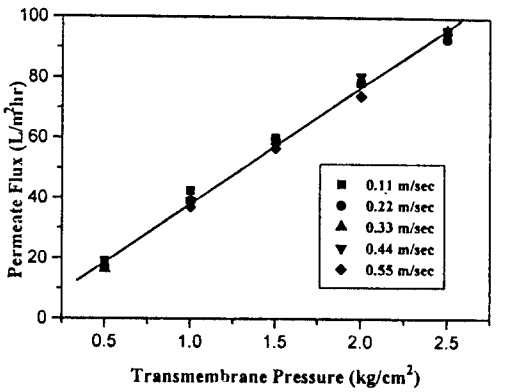

Fig. 2. Effect of flow rate on pure water flux in DDS-GP61 (MWCO=20,000) at 25℃.

이다. 또한 실험에 사용된 인공폐수는 분자량 31,000~50,000의 PVA 시약으로 제조하여 여러 농도에서 실험하였다(0.5~10.0%). PVA정량은 boric acid 존재하에서 PVA와 iodine 용액이 반응하여 형성되는 녹색의 반응산물의 흡광도를 690nm에서 측정하여 결정하였다[17].

4. 결과 및 고찰

평판막의 균일한 투과도 특성을 얻기 위해 실험 시작전에 약 1~2시간 정도 2.0kg/cm²의 압력하에서 순수(pure water)를 투과시켜 막을 전처리한 후 사용하였다. 실험이 끝난후 오염된 막의 세정은 먼저 순수로 세척한 후 온도를 약 70~80℃로 올려서 20분 동안 다시 세척하였다. 이때 막의 성능회복은 약 80~90%가 이루어졌다. 중공사형막의 경우는 정상상태에서 데이타를 얻기 위해 초기 1시간 정도의 운전시간이 필요하였고, 오염된 막은 25℃에서 0.2M NaOH 수용액이나 뜨거운 물(70~80℃)을 사용하여

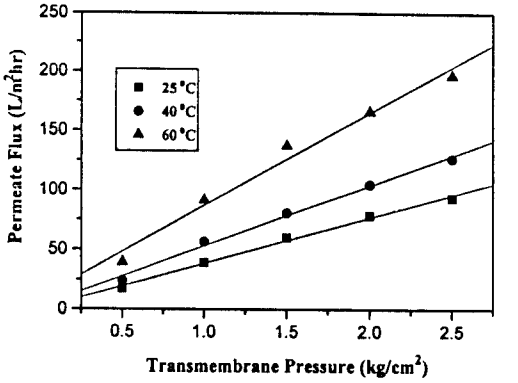

Fig. 3. Effect of temperature on pure water flux in DDS-GP61 (MWCO=20,000).

세척하였다.

4. 1. 순수의 투과도 특성

PVA용액의 한외여과 특성을 살펴보기 전에 우선 순수의 투과도 특성을 온도, 압력, 그리고 유량의 변화에 따라 살펴보았다. 일정한 온도하에서 투과압력을 증가시키면 막내선속도의 크기와는 상관없이 투과압력과 수 투과도간에 선형적인 증가관계가 나타났다(Fig. 2). 또한 온도상승에 따른 수 투과도의 증가도 관측하였다(Fig. 3).

거의 같은 크기의 pore가 막안에 균등하게 분포되어 있고 fouling이나 농도분극(concentration polarization)이 일어나지 않는 이상적인 경우의 유체의 이동현상은 Hagen-Poiseuille(H-P)식에 의해서 다음과 같이 표현된다[18].

$$J=\frac{\varepsilon d_h^2 \triangle p}{8\mu \Delta X} \propto G_E \frac{\triangle P}{\mu} \qquad (9)$$

위 식에 따르면 투과유속은 압력에는 비례하고 막내선속도에는 의존하지 않는 관계를 예측해준다. 이와 같은 예측은 순수의 투과도 실험결과와 일치된 경향을 나타내주었다. 또한 온도상승에 따른 투과유속의 증가도 H-P식에 의하면 용액의 점성도 감소에 기인한다고 볼 수 있다. 하지만 다른 온도조건에 비해 60℃에서 압력에 따른 투과유속의 증가가 상대적으로 비선형적인 관계를 나타내준 것은 어느정도 온도상승에 따른 막의 구조변화(membrane compaction or deformation)에도 기인하는 것으로 사료된다.

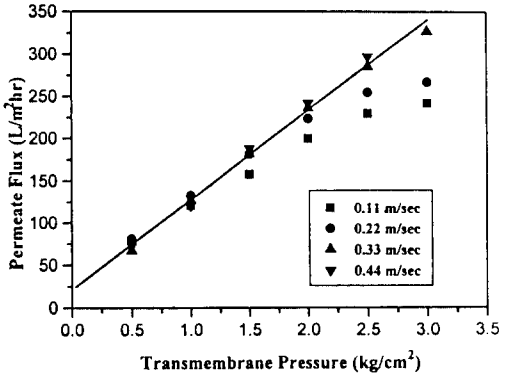

Fig. 4. Effect of flow rate on permeate flux of 1.0% PVA (MW=31,000~50,000) in DDS-GP61 (MWCO=20,000) at 25℃

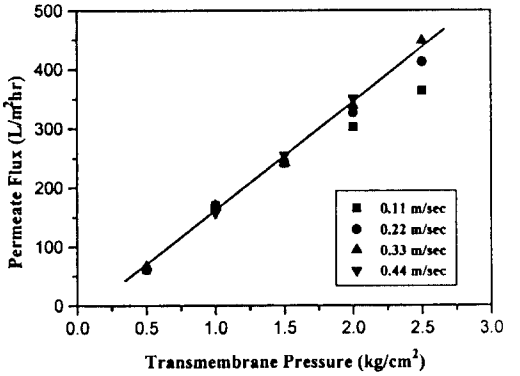

Fig. 5. Effect of temparature on permeate flux of 1.0% PVA in DDS-GP61 (MWCO=20,000) at 60℃.

4.2. PVA용액의 투과도 특성

4.2.1. 평판막

25℃에서 평판막을 통해 1.0% PVA 용액을 한외여과시 막내선속도에 따른 투과도의 특성을 살펴보았다. 높은 막내선속도에서는 압력과 투과도간에 선형적인 증가관계를 나타내 주었으나 0.22m/sec이하의 낮은 막내선속도에서는 비선형적인 한계투과량 현상이 관측되었다(Fig. 4). 또한 60℃에서는 25℃에 비해 압력과 투과도간의 선형적인 관계가 더 잘 나타났다(Fig. 5). 이와 같은 결과는 높은 막내선속도와 높은 온도조건하에서 겔층의 형성이 잘 이루어지지 않는 일반적인 경향과 일치하고 있다.

Fig. 6에서는 투과유속과 PVA 농도간의 관계를 살펴보았는데, 0.11m/sec와 3.0kg/cm²의 조건하에서

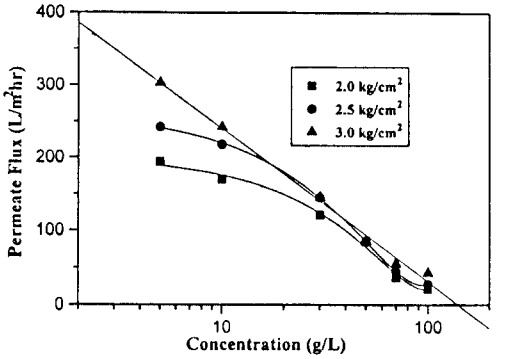

Fig. 6. Effect of transmembrane pressure on permeate flux of PVA (0.5~10.0%) in DDS-GP61 (MWCO=20,000) at 0.11m/sec and 25℃.

대체적인 semi-logarithmic 선형관계를 관측하였다. 하지만 높은 농도범위(>7.0%)에서 약간의 upward 한계투과량 현상을 관측할 수 있었다. 겔층모델을 이용하여 관측된 선형적 관계로부터 계산된 겔농도는 13.0%로 나타났다. 3.0kg/cm²보다 낮은 투과압력에서는 넓은 농도범위에 걸쳐 투과유속과 농도간의 semi-logarithmic 선형적 관계를 관측하지 못했다.

4.2.2. 중공사형막

Fig. 7(a,b)에는 25℃와 40℃의 온도하에서 1.0% PVA 인공폐수를 SKUS-206-0830(MWCO=30,000) 막을 통해 한외여과시 압력변화에 따른 투과유속의 변화를 나타내었다. 25℃의 경우 한계압력, 약 2.0kg/cm² 이상의 투과압력에서는 뚜렷한 투과유속의 증가를 볼 수 없었으며, 특히 이러한 현상은 0.75m/sec의 낮은 막내선속도에서 잘 관측되었다. 마찬가지로 40℃에서도 투과유속의 증가가 한계압력 이상에서 asymptotic behavior를 나타내었는데 이는 막표면에 투과되지 못한 PVA 분자들이 겔층을 형성함에 따라 물질전달 저항이 증가하였기 때문으로 사려된다. 평판막에 비해 중공사형막의 경우 이와 같은 asymptotic behavior가 더 뚜렷이 나타났으나 배제율(rejection rate)에 있어서는 두 경우 모두 99%이상의 높은 배제 효과를 나타내주었다.

또한 막내선속도의 변화에 따른 투과유속의 변화도 Fig. 7a, 7b에 잘 나타나 있다. 일반적으로 한외여과

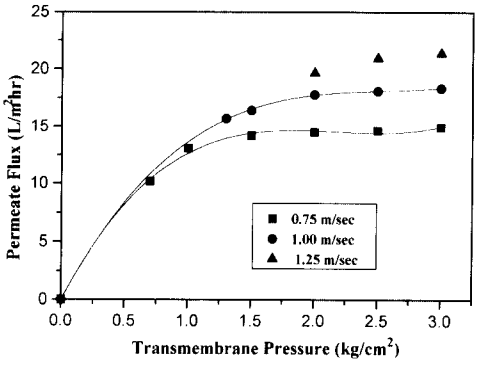

Fig. 7a. Effect of flow rate on permeate flux 1.0% PVA (31,000~50,000) in SKUS-206-0830 (MWCO=30,000) at 25℃.

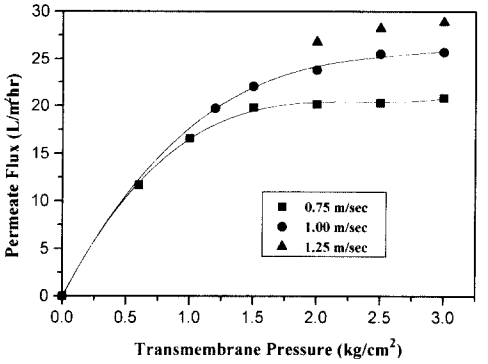

Fig. 7b. Effect of flow rate on permeate flux 1.0% PVA (31,000~50,000) in SKUS-206-0830 (MWCO=30,000) at 40℃.

과정이 농도분극현상에 지배받지 않는 경우에는 순수의 투과현상에서 관측되었듯이 투과유속은 막내선속도에는 상관없이 투과압력에만 의존하였다. 그러나 막내선속도의 증가에 따라 투과 유속도 증가하였으며 겔층형성 압력도 상대적으로 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 결론적으로 낮은 농도와 낮은 압력 그리고 높은 유량하에서는 겔층의 형성에 따른 농도분극현상을 최소화하므로 이러한 조건하에서 투과유속과 막투과 압력간에 선형적 관계를 관측할 수 있었다. 그러나 한계압력 이상에서는 다른 작동조건과 관계없이 겔층의 고형화에 의한 투과유속의 asymptotic behavior를 관측하였다.

Fig. 8에는 온도 40℃, 막투과압력 2.0kg/cm²의 일정한 조건하에서 SKUS-206-0830(MWCO=30,000)

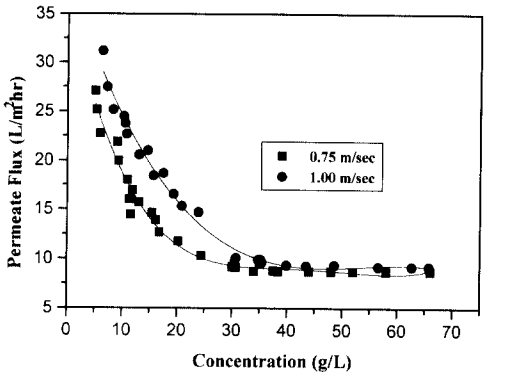

Fig. 8. Ultrafiltration of PVA (31,000~50,000) in SKUS-206-0830 (MWCO=30,000) at 2.0kg/cm² and 40℃.

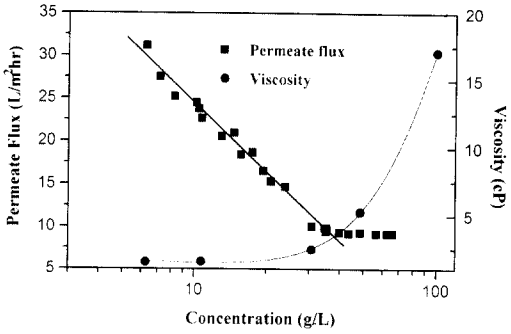

Fig. 9. Logarithmic scale of ultrafiltration of PVA (31,000~50,000) in SKUS-206-0830(MWCO=30,000) at 2.0kg/cm² and 40℃, and corresponding variation of viscosity of PVA solution.

을 적용시 농축에 따른 PVA 농도와 투과유속간의 관계가 나타나 있다. 막내선속도가 1.00m/sec인 조건하에서 농축을 진행시켰을 때 낮은 농도범위(0.5~3.0% PVA)에서는 투과유속의 감소폭이 뚜렷하게 나타났으나 고농도(>3.0% PVA)에서는 투과유속의 변화폭이 거의 나타나지 않았다. 이와 같은 현상은 막내선속도가 0.75m/sec인 조건하에서도 역시 관측되었다. 즉 낮은 농도범위에서는 막내선속도의 차이에 따라 투과유속값의 차이가 뚜렷이 나타났으나 농축이 진행됨에 따라 막내선속도의 차이에 상관없이 투과유속 값들이 서로 일치하는 경향을 나타내주었다.

좀더 분석적인 결과를 얻기위해 Fig. 9에 PVA 농

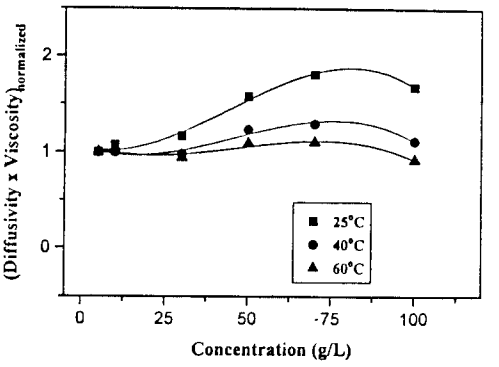

Fig. 10. Relationship between diffusivity and viscosity with the increase of PVA concentration.

도와 투과유속간의semi-logarithmic 관계를 나타내었다. 이 그래프로부터 막표면에서의 겔농도, C_G와 음기울기로 나타나는 물질전달계수, k를 구할 수 없었는데, 이는 높은 농도하에서 투과유속값의 변화가 거의 나타나지 않아 선형적인 semi-logarithmic 관계를 만족시키지 않았기 때문이다. 이와 같은 비정상적인 upward 한계투과량 현상은 pilot-scale 회분식 장치에서 취한 데이타 값이 비정상 상태에서 얻어지거나, 위 조건(2.0kg/cm^2, 40℃)하에서는 전 농도범위(0.5~7.0%)에 걸쳐 일정한 농도분극현상에 지배받지 않는 경우에 기인할 수 있다. 하지만 일반적으로 겔층형성 시간은 매우 짧은 시간내에 이루어지고 본 실험조건에서는 투과 압력이 2.0kg/cm^2 이상에서는 한계투과량 조건에 이르게 되므로 첫 번째 가능성은 무시할 수 있다. 따라서 높은 농도범위에서 일반적인 겔층모델을 따르지 못하는 이유는 농도분극층내의 복잡한 이동현상이 관련되어 전농도범위에 걸쳐 일정한 농도분극현상이 나타나지 않기 때문으로 추정된다. 이러한 예측을 간접적으로 확인하기 위해서 PVA농도에 따른 유체의 점성도 증가를 살펴보았는데 PVA 농도가 증가함에 따라 점성도의 급격한 증가를 관측할 수 있었고 이러한 증가효과가 한외여과의 이동현상에 적지 않은 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

이론에서 가정한 점성도와 확산계수간의 반비례 관계를 실제 PVA 용액에 적용하기 위해서 Dialer et al.[19]의 PVA(MW=20,000) 농도에 따른 확산계수식을 이용하였다 : $D=D_o(1.0-0.08\times C)$. 계산된 확산계수와 측정한 점성도간의 관계는 Fig. 10에 나타나 있는데 25℃에서는 점성도와 확산계수간의 뚜렷한 반비례 관계를 관측할 수 없었으나 높은 온도하에서는 대체적인 반비례관계를 관측할 수 있었다. 물론 이때 다른 물질전달 조건들이 일정하다는 가정을 전제로 한다.

4.3. 변형된 Amiar model의 적용

이상의 실험결과를 통해서 평판막과 중공사형막을 통한 PVA의 한외여과 과정이 겔층형성에 의한 투과저항의 증가에 지배를 받는다는 것을 확인하였다. 하지만 전체 농축과정에 걸쳐 일정한 농도분극 현상이 나타나지 않음이 밝혀졌고 이는 농도분극층내의 복잡한 이동현상이 관련되는 것으로 사려된다. 평판막의 경우에는 벌크농도, C_B에 따른 투과유속의 변화가 대체적인 선형관계를 나타내 주었으나 중공사형막의 경우는 상당히 벗어난 결과를 나타내 주었다. 일반적으로 평판막의 경우 한외여과 과정이 투과되는 유체의 점성도에 덜 민감하게 영향을 받는 것으로 알려지고 있다. 반면 중공사형막의 경우에는 concentration boundary layer가 충분히 형성될 정도로 channel의 길이가 길며 평판막에 비해 상대적으로 channel width/concentration boundary layer가 10배 정도 훨씬 작아서 벌크상의 유체의 성질변화에 민감하게 반응하는 것으로 생각된다

Amiar는 upward 한계투과량 현상을 농도분극층내의 유체의 점성도와 밀접한 관련을 가지고 있음을 열전달계수의 도입으로 설명하고자 했다. 본 연구에서도 이와 같은 Amiar의 모델식을 바탕으로 새로운 관계식을 유도했으며 또한 이의 적용가능성을 살펴보았다. 관계식 (2)로부터 막표면농도(혹은 겔농도), C_M을 구하기 위해서 용질의 농도에 따른 점성도에 대한 관계식을 일반적인 지수함수 형태로 나타내었다.

$$\mu = \mu_o \exp(\gamma C) \tag{10}$$

Brookfield viscometer를 이용하여 100rpm의 일정한 조건하에서 PVA 농도에 따른 유체의 점성도를 측정한 후 식 (10)을 이용하여 점성도 parameter를 구하였다(Table 2). 관계식 (8)과 (10)을 관계식 (2)에 대입하여 풀면 C_B와 C_M간의 분석적인 관계식이 다음과 같이 얻어진다.

$$\gamma n A = \frac{1}{C_M ln(C_M/C_B)}$$

$$A = 1 \text{ - - - - - - - - - } Amiar\ model \tag{11}$$

Table 2. The Variation of Prameters (μ_0, γ) of Exponential Viscosity Equation with the Increase of Temperature

Temperature (℃)	μ_0	γ
25	1.34	0.307
40	1.17	0.274
60	0.97	0.240

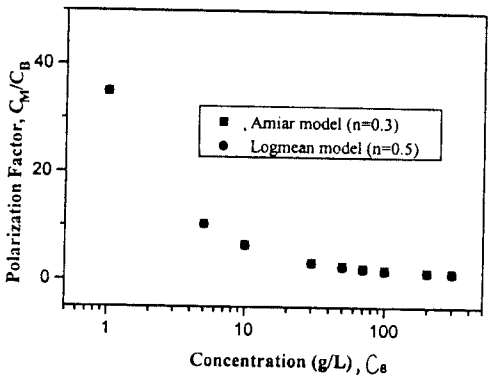

Fig. 11. Predicted values of C_M as a function of C_B.

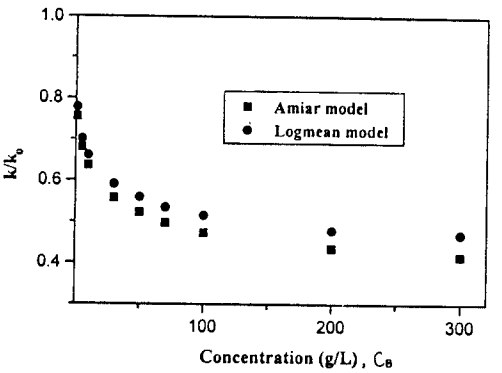

Fig. 12. Predicted variation of mass transfer coefficient as a function of C_B.

$$= \left(\frac{\mu_M}{\mu_M - \mu_B} - \frac{1}{\log(\mu_M/\mu_B)} \right) - \textit{Logmean model}$$

Logmean 모델식은 Amiar 모델식에 비해 C_B와 C_M 간의 관계가 더 복잡하게 나타났는데 이는 점성도 보정인자에 로그평균치가 들어가 있기 때문이며 이는 막표면농도가 좀더 점성도와 관련을 가짐을 나타내준다 하겠다.

C_B에 따른 C_M값을 구하기 위해서는 n값이 결정돼

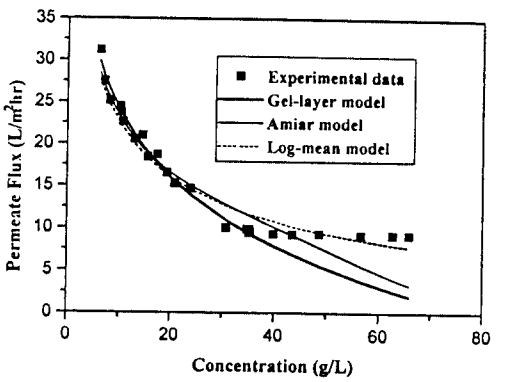

Fig. 13. Fitted experimental data for ultrafiltration of PVA (MW=31,000~50,000) in SKUS-206-0830 (MWCO = 31,000 ~ 50,000) at 2.0kg/cm², 20L/min, and 40℃ by various mathematical models.

야 하는데 Amiar 모델식에서는 이론적으로 약 0.3이 얻어졌다. Logmean 모델식에서 Amiar 모델식과 유사한 농도분포를 나타내 주는 n값을 구한 결과 약 0.5로 나타났다. Fig. 11에서 나타났듯이 낮은 농도범위에서(<1.0%) polarization factor가 10~30정도 나타나는 것은 일반적인 예측과 잘 맞는다. 또한 C_B의 증가에 따른 물질전달계수의 비, k/ko의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Logmean 모델이 Amiar 모델에 비해 C_B의 증가에 따른 k/ko의 감소폭이 작게 나타났다.

이상의 얻어진 모델 parameter 값들을 이용하여 중공사형막의 한외여과시 관측된 upward 한계투과량 데이타를 fitting한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그림에서 보듯이 점성도 보정인자를 첨가한 모델들이 순수한 겔층모델보다 개선된 결과를 나타내주었고, 로그평균치가 들어간 새로운 모델이 Amiar 모델보다 좀 더 나은 결과를 나타내 주었다.

5. 결 론

이상의 실험결과를 통해 polysulfone재질의 평관막과 중공사형막을 통한 PVA의 한외여과 과정은 겔층형성에 기인한 투과메커니즘이 작용하는 것으로 나타났다. 하지만 중공사형막의 경우 한계투과량 조건하에서 upward 한계투과량 현상이 관측되어 일반적인 겔층모델에 의해 예측할 수 없었다. 중공사형막의 경

통해서 이와 같은 현상을 예측하였으나 크게 만족할 만한 결과를 얻지 못했다. 그러나 이와 같은 모델식의 적용을 통해서 PVA의 한외여과 과정이 투과용액의 점성도와 매우 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있었다. 또한 점성도의 로그평균치가 들어간 모델은 오히려 Amiar 모델보다 upward 한계투과량 현상을 잘 예측하였다. 새로운 Logmean 모델은 다른 이동현상(열전달, 모멘텀전달) 식들을 이용하지 않고 순수한 물질전달 현상에 기초를 두고 유도되었으므로 그 물리적 의미의 고찰이 요구된다 하겠다.

사용기호

C_B : Bulk concentration (g/L)
C_M : Concentration at the membrane surface
D : Diffusivity (cm^2/sec)
d_h : Channel diameter (mean pore size)
k : Mass transfer coefficient (L/m^2 hr)
J : Permeate flux (L/m^2 hr)
n : Constant exponent
γ_A : Radius of macromolecules
y : Distance from the membrane surface

그리이스 문자

γ : Sensitivity coefficient in the relationship between viscosity and concentration
ε : Surface porosity of the membrane
δ : Thickness of concentration boundary
μ : Viscosity of the permeating fluid (cP)
κ : Boltzmann constant
$\triangle P$: Applied transmembrane pressure drop (kg/cm^2)
$\triangle X$: Length of the channel

첨자

B : Bulk phase
M : Membrane surface
O : Reference condition

참고문헌

1. S. Vigneswaran and W. Y. Kiat, *Desalination*, **70**, 299(1988).
2. S. T. Nakao, T. Nomura, and S. Kimura, *AIChE J.*, **25**, 615(1979).
3. A. S. Michaels, *Chem. Eng. Prog.*, **64**, 31(1968).
4. M. C. Porter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **11**(3), 234(1972).
5. P. Amiar and R. Field, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 579 (1992).
6. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley(1960).
7. C. R. Wilke and P. Chang, *AIChE J.*, **1**, 164 (1955).
8. A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **5**, 522(1937).
9. W. N. Gill, D. E. Wiley, J. D. Fell, and A. G. Fane, *AIChE J.*, **34**, 1563(1988).
10. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3**, 394 (1963).
11. J. L. Duda, J. S. Vrentas, S. T. Ju, and H. T. Liu, *AIChE J.*, **28**, 2, 279(1982).
12. A. A. Kozinski and E. N. Lightfoot, *AIChE J.*, **18**, 1030(1972).
13. J. K. Sherwood, Pigford, R. L., and Wilke, C. R., "Mass Transfer," McGraw-Hill, New York (1975).
14. R. L. Goldsmith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 113(1971).
15. V. Gekas and B. Hallstrom, *J. Memb. Sci.*, **30**, 153(1987).
16. R. W. Field, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 1343(1990)
17. J. H. Finley, *Anal. Chem.*, **33**(13), 1925(1961).
18. M. Cheryan, "Handbook of Industrial Membrane Technology," Noyes Publications, New Jersey(1989).
19. K. Dialer, K. Vogler, and F. Patat, *Helv. Chim. Acta.*, **35**, 869(1952).