

Nanofiltration Helical Module에서 Hollow Fiber Active Layer의 성형법에 따른 성능변화에 관한 연구

이 광 현[†] · Georges Belfort*

동의대학교 공과대학 화학공학과, *Rensselaer 공대 화학공학과
(1997년 6월 3일 접수, 1997년 6월 30일 채택)

The Effect of the Making Methods of Hollow Fiber Active Layer on Performance for Nanofiltration Helical Module

Kwang Hyun Lee[†] and Georges Belfort*

Dept. of Chemical Engineering, Dongeui University, Pusan 614-714, Korea

*Howard P. Isermann Department of Chemical Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy,
New York 12180-3590, U.S.A.

(Received June 3, 1997, Accepted June 30, 1997)

요 약 : Active layer의 형성법에 따른 첫번째 모듈 set와 두번째 모듈 set 사이의 성능변화가 축방향 속도와 용질 농도변화를 통하여 각 모듈 set별로 비교, 고찰되었다. 모든 실험들은 같은 transmembrane pressure와 막면적당 에너지 소모 하에서 동시에 수행되었다. 첫번째 모듈 set에 대해서 Dean vortices가 존재하는 나선형 모듈과 Dean vortices가 없는 선형모듈로 수행된 모든 비교 실험에서 용질 flux와 투과계수는 vortex flow의 경우 훨씬 큰 값을 보였다. 두번째 모듈 set에 대해서 순수에 대한 두 모듈의 투과계수는 다른 값을 보이고 있으며 선형 모듈의 투과계수가 나선형 모듈에 비해 약 150% 높은 것으로 나타났다. 이는 두 모듈의 막이 완전히 달라졌음을 보여준다.

Abstract: The effects of varying axial flow rate and solute concentration on the performance of both module sets made by different methods for active layer formation were compared and determined. All experiments were conducted simultaneously at the same transmembrane pressure and energy consumption per membrane area. In every comparative run between the presence of Dean vortices in a helical module and absence of such vortices in a linear module from the first module set, the solution fluxes and permeabilities were higher, and in some cases substantially higher for the vortex flow. With pure water, the permeabilities of both modules from the second module set were different and the flux in a linear module was 150% higher than in the helical module. This explained both module membranes were totally different.

1. 서 론

압력-구동 막공정을 분리공정에 응용시 커다란 장 해는 막표면과 내부에 용존 및 부유용질들의 성장과 침착현상이다. 지난 수년 동안에 여러 연구자들이 유

체의 불안정성을 이용하여 농도분극과 오염현상을 효과적으로 제거할 수 있음을 보였다[1].

Vortices를 생성하는 회전모듈을 이용한 여러 장치들이 개발되었으나[2, 3] 회전 막모듈에 기초한 장치는 본질적으로 정지계보다 훨씬 많은 에너지를 요구

하고, 회전계에서의 복잡한 구조 및 밀폐의 어려움 때문에 대규모로의 상업화에 걸림돌이 되고 있다.

이러한 어려움을 극복하기 위한 노력으로, 잘 제어된 원심력에 의한 불안정성-Dean vortices를 형성하는 새로운 모델을 개발하게 되었다. 이들 vortices들은 굽은 경로를 따라 흐르는 유체에서의 원심력에 의해 생성되며, 굴곡반경과 Reynolds number에 좌우된다.

Nanofiltration에서 새로운 기하학-굽은 관에서의 Dean vortices가 성능에 미치는 영향을 고찰하였다. Nanofiltration은 흔히 느슨한 역삼투(loose reverse osmosis)라고 불리며 이는 일가염은 막을 투과할 수 있으나 다가염은 투과할 수 없음을 기인한다. 또한 nanofiltration은 역삼투보다 훨씬 낮은 압력을 요구한다.

본 연구에서 사용된 모듈 set는 선형 hollow fiber들로 구성되는 모듈과 나선형 hollow fiber들로 구성되는 vortex 생성 모듈의 두 가지 형태로 구성되었다.

본 연구에서는 선형 중공사 막을 미리 active layer를 형성시킨 후 봉주위로 감은 형태의 첫번째 모듈 set와 선형중공사막을 봉주위로 감은 후에 active layer를 형성시킨 두번째 모듈 set 사이의 성능변화를 비교하여 그 차이점을 검토, 분석함으로써 나선형 모듈에 적합한 active layer 성형법의 선택 및 모듈 설계에 필요한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 이 론

2.1. Nanofiltration

Nanofiltration은 특성상 역삼투와 한외여과 사이의 영역에 속하는 압력구동 막공정이다. 전형적인 역삼투 막들은 90% 이상의 배제율을 보이며 약 100g/mol의 분획분자량을 갖는다. 한외여과에서는 염배제율이 0에 가깝고 분획분자량도 1000g/mol 이상이다. Nanofiltration 막들은 이들 값 사이의 배제율을 보이며 분획분자량도 300g/mol정도의 값이다. 이러한 분자량을 갖는 분자들은 1 nanometer 정도의 크기를 가지므로 nanofiltration이라고 불린다.

일가 음이온에 대한 배제율은 낮고, 이가 혹은 다가 음이온에 대한 배제율은 높다. 이러한 이온 선택도를 보이는 이유는 막표면에서의 고정전하에 기인한 것으로서 양이온 선택성막의 활성층은 보통 -COO

과 SO_3^- 와 같은 음으로 하전된 화학 그룹으로 구성되어 있기 때문이다. 낮은 분자량 염들은 주로 막을 투과하기 때문에 막양단의 삼투압차는 역삼투에 비해서 훨씬 낮다. 따라서 nanofiltration 막들은 역삼투보다 낮은 transmembrane pressure를 요구된다.

대부분의 nanofiltration 막들은 고분자 다층 미세 막 복합체로 구성된다. 미세 활성층(약 0.2~0.3 μm)은 흔히 polysulfone 한외여과막인 다공성의 지지층 위에 형성된다.

Nanofiltration 막들은 막에서의 고정 이온의 전하 밀도에 따른 선택도를 나타낸다. 서로 다른 자유 이온들을 함유한 용액을 이온-선택성의 막에 적용할 경우, 이온들은 막 양단에서 서로 다른 분포를 보인다. 이러한 현상을 Donnan 효과라 부른다. 예를 들면, Na_2SO_4 와 NaCl이 용액에 들어있고, 음으로 하전된 막이 Cl에 비해 SO_4^{2-} 를 효과적으로 배제한다면 Na_2SO_4 의 농도가 증가함에 따라 Cl의 배제율은 감소한다. 전기적으로 중성을 유지하기 위해서 Na^+ 역시 막을 투과한다. 높은 SO_4^{2-} 농도에서는 배제율이 음의 값일 수도 있다. 따라서, 투과액에서의 염의 농도는 공급용액에서보다 높을 수도 있다.

Nanofiltration 막의 응용시 크기 효과에 따른 비전하 분자들의 배제율과 정전기적 상호작용에 기인한 전하성분들의 배제율을 고려해야 한다.

2.2. Dean Vortices

점성 유체가 굽은 관을 통해 흐를 때 최대 유속 부위는 원심 작용에 의해 바깥쪽으로 작용하고, 벽에 보다 느리게 움직이는 층들은 내부쪽 즉 굴곡의 중심을 향해서 작용한다.

원심력에 의한 곡선 유로내에서의 이차 흐름은 흔히 Dean vortices라 불리는 한 쌍의 반대-회전 vortices로 구성된다(Fig. 1). 바닥과 꼭대기 가까이에 있는 유체는 내부쪽으로 움직이고, 중심부에 있는 유체는 바깥쪽으로 움직인다. 이러한 문제가 Dean에 의해서 1927/28년에 처음으로 연구되었다[4, 5].

굽은 관내에서 관의 중심선에 평행한 주된 azimuthal 흐름이 이차흐름에 중첩되었다. 전체적으로 유체의 거동은 개략적으로 screw 거동과 흡사하다. 주(축방향) 속도는 이차적인 흐름 때문에 bend의 바깥쪽으로 휘게 된다[6]. 굽은 관에서의 축방향 속도는 Alder에 의해서 측정되었다[6].

이차적인 흐름으로 인하여 관과 유체의 표면사이에

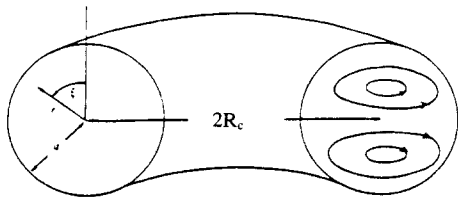


Fig. 1. Secondary flow pattern in the cross-section of a curved tube[11].

열 및 물질전달 속도를 증가하게 된다. 이러한 이점 때문에 열전달에 응용되어 왔다[7]. 원리적으로, 같은 이점을 농도분극의 감소 따라서 계의 생산용량을 증가시키기 위해 막공정에 활용될 수 있다[8, 9].

Dean[5]에 의하면 굴곡에 기인한 축방향흐름속도에 있어서의 감소는 하나의 변수 K에만 좌우되며 여기서 K는

$$K = Re^2 \frac{2a}{R_c} \quad (1)$$

여기서 a는 관의 내부 직경, R_c는 굴곡의 평균 반경이다. Reynolds number, Re는 다음과 같이 정의된다.

$$Re = \frac{v_m \cdot d}{\nu} \quad (2)$$

여기서 v_m은 평균 방위각 속도, d는 관의 내부 직경, ν는 유체의 동점도이다. 본 연구에서, Dean number, De는 다음과 같이 정의된다.

$$De = Re \sqrt{\frac{a}{R_c}} \quad (3)$$

이차적인 흐름에 의한 에너지 손실은 특히 기술적인 관심사이며 많은 연구자들의 주목을 받아왔다. 그들은 흐름은 정상상태에 있고, 유체는 비압축성이며, 반경비, a/R_c는 작은 값을 가정하였다.

Dean[4, 5]은 몇 가지 가정에 의해서 Navier-Stokes식을 해석하였으나, 그의 이차흐름과 결과적인 마찰인자에 있어서의 증가에 대한 해석은 De의 작은 값에서만 이루어 졌다. De의 보다 큰 값들에 대해서, 굽은 관내에서의 흐름 저항은 직선관에 비해 상당히 증가되었다. Alder[6]는 그의 해석시 경계층 가정을 도입하였다. 측정치들에 의하면 그의 식은 단지 근사치적으로 타당하고, 보다 큰 De number들에 대해서

만 사용될 수 있음을 보여 준다. 정량적인 비교를 위해서는 훨씬 우수한 근사화가 요구되었으며, 1969년 Ito에 의해 이루어졌다[10]. 층류에 대한 그의 식은 크고 작은 De number들에 대해 타당성을 보였고, 측정치들과 잘 일치하였다. 그의 계산에 의하면, 굽은 관의 마찰계수(λ_s)와 직선관에 대한 마찰계수(λ₀)의 비가 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = 0.1008De^{1/2} \left[\left(1 + \frac{1.729}{De} \right)^{1/2} - \frac{1.315}{De^{1/2}} \right]^{-3} \quad (4)$$

De를 멱급수로 전개하면 식 (4)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = 0.1008De^{1/2} (1 + 3.945De^{-1/2} + 7.782De^{-1} + 9.097De^{-3/2} + 5.608De^{-2} + \dots) \quad (5)$$

직선과 굽은 관에서의 마찰에 기인한 축방향 압력 강하는 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta P = \lambda \cdot \frac{\ell}{d} \cdot \frac{1}{2} \rho v_m^2 \quad (6)$$

여기서, ΔP는 축방향 압력강하, ℓ는 관의 길이, ρ는 유체의 밀도이다. 층류에 대한 직선관에서의 마찰인자는 다음과 같이 주어진다.

$$\lambda_0 = \frac{64}{Re} \quad (7)$$

Dean[5]과 Alder[6]는 주어진 굽은 관에서의 압력 구배와 유량사이의 관계가 같은 단면적의 직선관에 대한 것과 비교하여 감지할 만한 차이를 보이기 시작할 때의 상태를 해석하였다. 그들은 vortices가 생성되기 시작하는 임계 Dean number, De_c가 약 13이라는 결론에 도달하였다.

$$De_c \approx 13$$

Germano[11]는 굽은 관에서의 흐름에 대한 Dean 식을 나선형관흐름으로 확장하였다(Fig. 2). 그는 Dean number뿐만 아니라 torsion, τ와 관의 굴곡, κ의 비에 좌우되는 새로운 매개변수 λ가 흐름조건에 영향을 준다는 사실을 발견하였다. 그러나 torsion은 흐름에 대해 큰 영향을 주지는 않는다. 왜냐하면 λ/Re → 0일 때 효과가 무시될만하기 때문이다. Fig. 2로부터 나선형관에서의 굴곡반경 r_c(=1/κ)는 평면상에서 코일형으로 감긴 관의 굴곡 반경 R,와는 다름

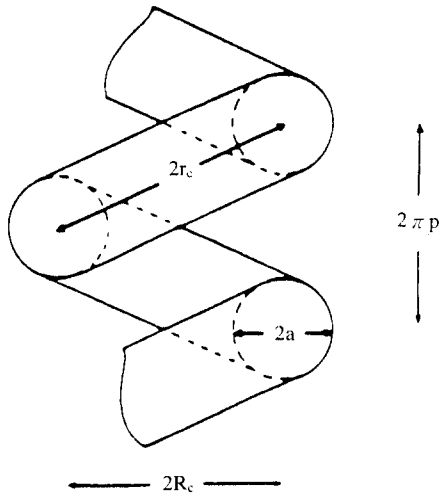


Fig. 2. Helical pipe[11].

을 알 수 있다. Germano는 나선형의 굴곡반경을 구하기 위해서 다음과 같이 정의하였다.

$$\frac{1}{\kappa} = r_c = \frac{R_c^2 + p^2}{R_c} \quad p = \frac{m}{2\pi} d_0 \quad (8, 9)$$

여기서 d_0 는 관의 외경, m 은 인접해 있는 관들의 수이다. Torsion τ 는 다음과 같이 정의된다[11].

$$\tau = \frac{p}{R_c^2 + p^2} \quad (10)$$

Dean vortices는 굽은 관에서의 흐름뿐만 아니라 굽은 통로에서의 흐름에서도 발생한다. Dean[12], Reid[13]와 Chung[14]은 이러한 현상을 해석하였으며 이 경우의 식들은 굽은 관에서의 식들과 매우 흡사하다.

3. 실험

3.1. Module Design

두 개의 중공사막 모듈 set들이 vortices의 존재와 부재시에 얻어진 성능에 있어서의 차이를 비교하기 위하여 사용되었다. 각각의 모듈 set로부터 첫번째 모듈은 선형관 모듈-선형 중공사막을 함유하고 있고, 다른 모듈은 나선형관 모듈-봉 주위에 감긴 중공사막을 포함하고 있다. 이 둘 복합막들의 지지층은 polyethersulfone으로 만들어졌고, 활성층은 계면 중

합된 polyamide로 만들어졌다[15]. Polyamide층은 높은 pH에서 이온화되고 양전하를 띌 수 있는 2차 amine 그룹을 포함하고 있다.

이 둘 두 모듈 set들의 가장 큰 차이점은 첫번째 모듈 set 중의 helical 모듈의 경우 선형 중공사 막을 미리 active layer를 형성시킨 후 봉주위로 감은 형태이며, 두번째 모듈 set 중의 helical 모듈의 경우 선형중공사막을 봉주위로 감은 후에 active layer를 형성시킨 점이다.

첫번째 모듈 set의 막들은 0~60°C의 온도 범위, 3~10의 조작 pH 범위(세척: 2-11.5), 3200kPa의 평균 과열압력에서 nanofiltration용으로 특수하게 만들어졌다. 중공사막들의 내부 직경 d_i 는 0.269mm, 외부 직경 d_o 는 0.620mm였다. 두 모듈 set 모두 우리들의 설계 명세서에 의해서 Bend research, Bend, Oregon에서 제작되었다[16].

첫번째 모듈 set의 선형모듈은 27개의 선형 중공사막이 들어 있고 polyvinyl chloride로 된 바깥쪽 shell 내부는 밀봉되었다. 모듈의 전체적인 길이는 630mm이고, 유효 중공사 길이는 570mm이고, 외직경은 15mm이다. 이 모듈의 막표면적은 130cm²이고, 투과액 수집을 위한 두 개의 배출구로부터 단지 하나만이 사용되었다. Fig. 3으로부터 나선형관 모듈은 직경 $d_{in} = 4.76$ mm의 봉 17개를 포함하고 있으며, 중공사막들은 그들 주위에 탄탄하게 감겨있음을 알 수 있다. 중공사막들과 봉들은 플라스틱으로 된 바깥쪽 shell에 밀봉되어 있다. 모듈은 전체적인 길이가 130mm이고 직경은 근사치적으로 45mm이다. 중공사 길이는 49cm이고 표면적은 62cm²이다. 모듈의 중앙부에 투과액 수집을 위한 하나의 배출구가 있다. 나선형관 모듈의 큰 단면적 때문에 shell의 바깥쪽 fitting들은 더 높은 압력에서 견딜 수 있도록 두 개의 금속 관과 4개의 쇠봉으로 된 clamp가 모듈을 지지하도록 설치되었다.

두번째 모듈 set의 중공사막들의 내부 직경 d_i 는 0.277mm, 외부 직경 d_o 는 0.560mm였다. 선형 및 나선형 모듈은 첫번째 모듈 set와 마찬가지로 Bend research, Bend, Oregon에서 제작되었다. 두번째 모듈 set의 선형모듈은 22개의 선형 중공사막이 들어 있고 polyvinyl chloride로 된 바깥쪽 shell 내부는 밀봉되었다. 모듈의 전체적인 길이는 750mm로 약 150mm 길어졌으며, 이 모듈의 막표면적은 143cm²이고, 투과액 수집을 위한 두 개의 배출구로부터 단

Table 1. The Specifications of Helical Modules for 1st and 2nd Membrane Module set

Specifications	Helical module of the 1st set	Helical module of the 2nd set
Inner diameter of the tube, d	0.269mm	0.277mm
Outer diameter of the tube, d_o	0.620mm	0.560mm
Diameter of the rods, d_{rod}	4.760mm	4.760mm
Fiber length, ℓ	490mm	750mm
Amounts of fibers	17ea.	22ea.

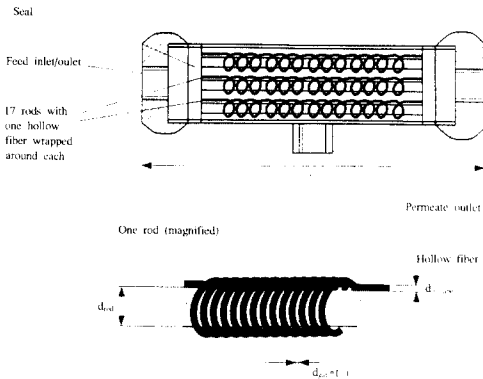


Fig. 3. Design of the helical membrane module and magnification of one rod.

지 하나만이 사용되었다. 나선형관 모듈은 직경 $d_{rod} = 4.76\text{mm}$ 의 봉 22개를 포함하고 있으며, 중공사막들은 그들 주위에 탄탄하게 감겨있다. 중공사막들과 봉들은 플라스틱으로 된 바깥쪽 shell에 밀봉되어 있다. 중공사 표면적은 143cm^2 이다. 모듈의 중앙부에 투과액 수집을 위한 하나의 배출구가 있다. 이들 모듈에 관한 규격을 요약하여 Table 1에 나타내었다.

단순함과 재현성을 위하여 일정한 직경의 봉과 중공사가 선택되었다. 공급액 유속이 모듈을 따라서 감소하기 때문에 유체의 속도가 감소되며, vortices도 약해지고 모듈의 배출구쪽에서는 사라질 수 있다. 이론적으로 각 모듈내의 하나의 중공사는 모듈사이의 성능을 비교하기에 충분하다. 그러나, 투과액과 배제액 흐름의 정확한 측정치를 구하기 위해서는 보다 더 큰 유속이 필요하다. 또한 막의 질적인 면은 중공사에 따라서 변화될 수 있고 실험하는 동안에 중공사가 막히는 현상이 발생할 수도 있다. 여러개의 중공사막들에 의해 이들 차이들의 평균값을 취할 수 있다.

2장에서 소개된 여러 방정식들과 나선형 모듈의 설계 자료로부터 임계 Reynold number와 임계속도

가 구해질 수 있다.

첫번째 모듈 set의 나선형모듈에서 관의 내부반경 $a = 0.1345\text{mm}$

평면에서의 감긴관에 대한 자료로부터 굴곡반경 R_c 는

$$R_c = \frac{d_{rod} + d_o}{2} = 2.69\text{mm} \quad (11)$$

식 (9)와 $m = 1$ 로부터, p 는

$$p = \frac{m}{2\pi} d_o = 0.0987\text{mm}$$

p 와 R_c 로부터 나선형에 대한 반경 r_c 는 식 (8)으로 구해진다.

$$r_c = 2.6936\text{mm}$$

$$\text{따라서 } \frac{a}{r_c} = 0.05 = \frac{1}{20}$$

식 (3)과 임계 Dean number De_c 로부터 임계 Reynolds number는 $Re_c = 58.1$ 이다.

임계 평균속도 v_{mc} 는 식 (2)로부터 계산될 수 있다.

$$v_{mc} = \frac{Re_c \cdot \nu}{d} = 0.1868\text{m/s}$$

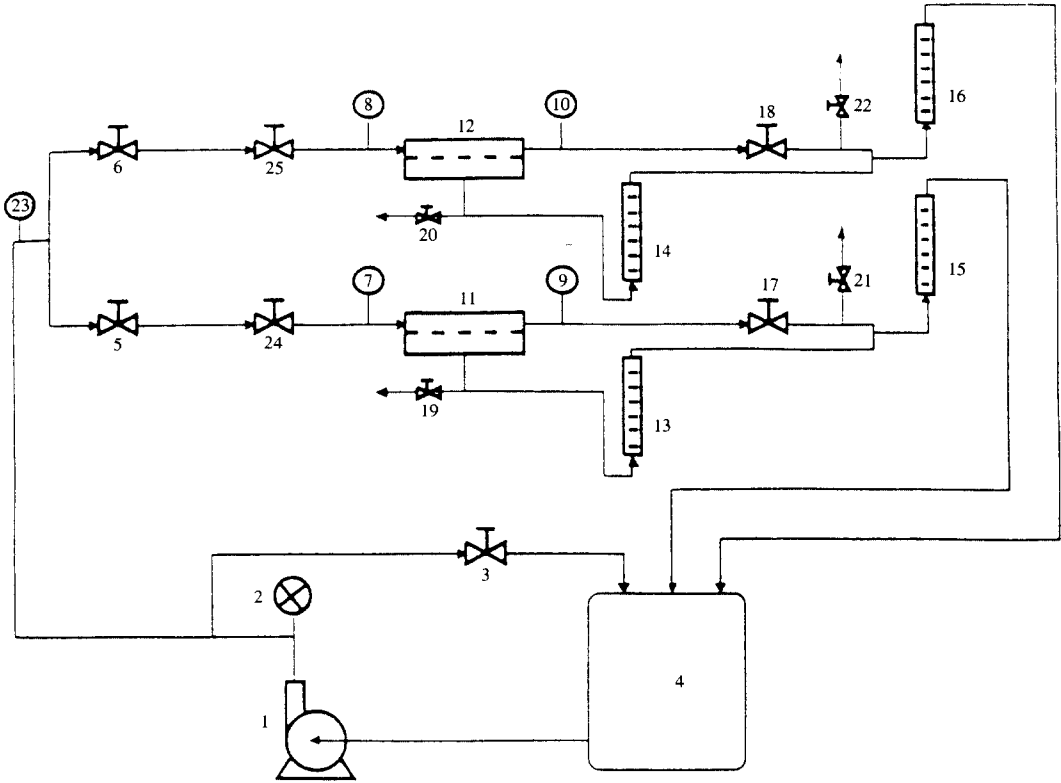
여기서 25°C 물에 대한 동점도 ν 는 $8.65 \times 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$

하나의 중공사막에 대한 임계 부피흐름은 다음과 같다.

$$Q_{c, \text{fiber}} = \frac{\pi}{4} d^2 v_{mc} \quad (12)$$

따라서, $Q_{c, \text{fiber}} = 1.06 \times 10^{-5} \ell/\text{s} = 0.636\text{ml}/\text{min}$

$$Q_{c, \text{total}} = 17 Q_{c, \text{fiber}} = 1.8 \times 10^{-4} \ell/\text{s} = 0.636\text{ml}/\text{min}$$



Legend :

- | | | |
|------------------------|--------------------------|--|
| 1 = Pump | 5 + 6 = Ball valves | 13 - 16 = Flow meters |
| 2 = Pulsation dampener | 7 - 10 = Pressure gauges | 17, 18, 24, 25 = Metering valves |
| 3 = Needle valve | 11 = Spiral module | 19 - 22 = Valves for sample collection |
| 4 = Tank | 12 = Linear module | 23 = Temperature gauge |

Fig. 4. Flow diagram of nanofiltration apparatus.

Q_{total} 은 나선형 모듈에서 임계부피흐름이다. 흐름이 이 값보다 적을 때는 어떠한 vortices도 발생하지 않는다. Dean ratio D 는 다음과 같이 정의된다.

$$D = \frac{De}{De_c} = \frac{Re}{Re_c} = \frac{v_m}{v_{nc}} = \frac{Q}{Q_c} \quad (13)$$

여기서 $De_c \approx 13$

두번째 모듈 set에 대해서도 위와 같은 방법으로 계산하였다.

3.2. System Design

두 가지 모듈 set들을 시험하는 동안에 온도와 공급용액의 조건을 비슷하게 유지하기 위해서 실험계는

나선형관 모듈과 직선형관 기준 모듈을 동시에 성능을 시험할 수 있도록 설계되었다.

실험계는 Fig. 4에 묘사되어 있다. 19.5 l Nalgene 탱크, 속도 변환 전기 모터(Model# CDP 3330, Baldor, NY)에 의해 작동되고 제어기(Model# 160 SRC, SECO, NY)에 의해 조절되는 diaphragm pump(Model# M03, Wanner Hydracell, NY), 두 개의 막모듈로써 구성된다.

실험장치 내에서의 맥동을 감소시키고 pump와 혼합기의 온도상승을 막기 위하여 큰 부피의 공급액 탱크가 사용되었다. 여분의 맥동은 맥동 dampener (Model# 6029, Cat Pump)에 의해서 감쇠된다. Dampener는 pump의 배출선에서 가능한 막모듈에

가깝게 설치되었으며, 1344kPa(195psi)로 사전에 압력이 걸려있다. 이러한 이유 때문에 1379kPa(200psi)에서 효과적으로 작동되기 시작한다. Pump와 dampener는 유연성이 있는 금속 관(0.5" Swagelok, length 900mm, 316SS)을 통해 연결되어 있다.

Pump는 6895kPa(1000psi)까지 압력을 올릴 수 있다. 실험에 사용된 압력은 이 보다는 훨씬 낮은 2100kPa까지로 하였다.

Pump의 최소 유량(104ml/min)이 요구되는 것보다도 큰 값이고, 매우 낮은 유량에서는 매우 불안정하게 작동되므로 needle valve(Model# SS-3NRS4, Swagelok, NY)가 부착된 bypass 선을 사용하였다. Pump는 대부분 800ml/min(즉, 제어기 범위의 40%)에서 작동되고, 공급액의 온도는 백동 dampener 바로 뒤에 달린 온도 게이지(thermocouple)에 의해서 측정되었다.

Bypass선 뒷부분에 공급액 흐름이 똑같은 단면적을 가진 두 개의 평행한 선들로 나뉘고 각각 모듈에 연결된다. 각 선이 시작되는 부분에 설치된 ball valve(Model# SS-42S4, Swagelok, NY)를 개폐함으로써 동시에 혹은 개별적으로 조작이 가능하다. 모듈 둘다에서 서로 다른 주입압력으로써 조작될 수 있도록 조절 valve(Model# SS-MG4, Swagelok)가 각 모듈의 주입부쪽에 사용되었다.

모듈들의 주입 압력과 배출 압력은 압력 게이지(Model# 4088k999, McMaster Carr, monel body, glycerin filling)로써 측정되었다. 모듈들을 통한 공급액 유량과 배출 압력들은 각 모듈의 배출부쪽에 있는 조절 valve(Model# SS-MS4-VH, Swagelok)에 의해서 조절된다. 투과액 흐름들은 투과 유량을 측정하기 위하여 유량계(Model# GF1200, Gilmont)를 통과하고, 농축액 흐름과 함께 공급액 탱크로 순환된다. 농축액 유량들은 모듈들의 배출부 뒤에 설치된 두 개의 유량계(Model# GF2360, Gilmont)에 의해서 측정되었다. 각 모듈의 투과액과 농축액의 농도를 측정하기 위하여 sample선이 각 흐름에 valve와 함께 부착되었다. 배출부쪽에 위치한 조절 valve 앞 부분의 모든 연결관과 fitting들은 1/2"와 1/4" 316 stainless steel관과 stainless steel fitting(Swagelok)으로 이루어 졌으며, 조절 valve를 통과한 흐름들에 대해서 3/16" plastic 관과 fitting들이 사용되었다.

3.3. Experiment Program

막오염과 농도분극을 감소시키기 위한 Dean vortices의 잠재력을 조사하기 위해서 서로 다른 농도의 MgSO₄ 용액을 사용하여 각각의 모듈 set들의 나선형과 선형 모듈을 동시에 시험하였다. 변화하는 축방향 유속과 용질 농도의 효과가 측정되었다. 각각의 모듈의 성능이 막면적당 유사한 에너지 소모량에 기초하여 비교되었다. 에너지 소모는 축방향 압력 강하와 부피 유량의 곱으로써 정의된다. 기술적인 관점에서 나선형의 성능이 동등한 에너지 소모하에서 선형모듈보다 뛰어나야만 한다.

3.3.1. Pure water permeability

첫번째 실험은 막들의 순수 투과계수를 측정하기 위하여 초순수로서 수행되었다. 순수는 수돗물을 탄소 여과기, 역삼투 장치(Model# FT30, Filmtech, Minneapolis, MN), 이온 교환기와 UV 살균기를 거쳐서 만들어졌다. 초순수의 저항은 전도도기에 의해서 측정되었고, 항상 1.8과 1.9 μ S의 값을 보였다. 비록 저항이 무기 불순물에 의한 지표이지만, 유기 불순물에 의한 영향은 탄소 여과기, RO 장치와 UV 살균기에 의해 매우 낮은 것으로 사료된다. 모듈들로부터 150, 180, 200, 230, 250psi의 주입압력과 그에 따른 공급액 유량변화에 대해서 순수투과계수가 구해졌다.

3.3.2. Variation of the Solute Concentration

공급액 농도변화가 각 모듈에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 서로 다른 농도의 MgSO₄ 용액들(첫번째 모듈 set : 1000ppm~5000ppm, 두번째 모듈 set : 170ppm~28000ppm)로 같은 transmembrane pressure와 막 면적당 에너지 소모하에서 실험하였다.

3.4. Analysis

막들의 성능은 배제율 R과 투과 flux J에 의해서 나타낼 수 있다. 투과 flux는 다음과 같이 정의된다.

$$J = \frac{\text{volume or mass passing through the membrane}}{\text{membrane surface area}} \quad (14)$$

배제율은 막에 의해서 성분을 보유할 수 있는 능력의 척도이며 다음과 같이 정의된다.

$$R = \frac{W_f - W_p}{W_f} = 1 - \frac{W_p}{W_f} \quad (15)$$

W_f 는 공급액 중의 한 성분의 중량농도이며 W_p 는 투과액에서의 같은 성분의 중량 농도이다.

투과계수 L_p 는 투과액 flux와 순수 구동력사이의 비이다.

$$L_p = \frac{J}{(\Delta P - \sigma \Delta \pi)} \quad (16)$$

$\Delta P - \sigma \Delta \pi$ 는 공급 bulk solution과 투과 bulk solution 사이의 transmembrane pressure ΔP , 삼투압차 $\Delta \pi$ 일 때의 순수 구동력이다. 용질과 용매흐름 coupling이 없을 때에 $\sigma=1$ 이다.

염용액의 삼투압은 묽은 용액에 대해 다음의 근사치 식으로 계산될 수 있다[17].

$$\pi = \frac{RT}{\nu} \nu_m M_1 \phi \quad (17)$$

R 은 기체 상수, T 는 절대 온도, ν_1 는 용매의 부분 몰부피, ν 는 전해질 1mole로부터 형성되는 이온들의 mole수, m 은 몰랄농도(용매의 kg당 용질의 mole수), M_1 는 용매의 분자량, ϕ 는 몰랄 삼투계수이다.

Transmembrane pressure ΔP 는 주입 압력과 배출 압력사이의 어떠한 종류의 평균값이다. 순수 flux로부터 나권형모듈에 대해서는 log mean이 최상의 평균값이고 선형 모듈에 대해서는 산술평균이 최상이다. 이들 평균들이 transmembrane pressure의 계산을 위해 사용되었으며 각각 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta P_{\log \text{ mean}} = \frac{P_{in} - P_{out}}{\ln(P_{in}/P_{out})} \quad (18)$$

$$\Delta P_{\text{arithmetic average}} = \frac{P_{in} + P_{out}}{2} \quad (19)$$

3.5. Experimental Procedure

실험을 시작하기 전에 공급액 탱크는 6~10 l의 초순수로써 채워졌고, $MgSO_4$ 의 무게는 Sartorius balance(Model# LC2200S-00MS, Sartorius, Germany)로 측정되었다. $MgSO_4$ 를 물에 넣은 후 용액은 완전히 혼합되었다. 염농도와 전도도 meter(Model# 19101-00, Cole Parmer, IL)로 측정된 전도도값으로부터 calibration curve를 얻었다.

$MgSO_4$ 용액을 사용한 실험에서 모든 데이터는 투과액 유량과 배제율이 정상상태에 도달한 이후에 취해졌다. 각 실험 뒤에 계는 초순수로써 세척되었다.

너무 높은 주입압력이나 압력변화에 의해서 모듈이 손상되는 것을 막기 위하여 pump가 가동될 때는 by-pass valve가 항상 열려 있도록 하였다. 원하는 주입압력으로 맞춰주기 위하여 bypass valve를 서서히 닫아서 모듈의 주입압력이 설정치보다 약간 더 높게 된 후에 닫는 것을 멈추고 조절 valve를 이용하여 다른 모듈의 주입압력과 공급액 유량 혹은 배출압력을 조절하였다. 공급액 유량을 변화시키면 주입 압력에 있어서의 변화가 야기되므로, 모듈 윗부분과 아랫부분의 흐름을 제어하는 조절 valve들을 여러번 반복 조작한 후에 정상상태의 압력과 공급액 유량을 얻을 수 있었다.

서로 다른 농도의 $MgSO_4$ 용액으로서 실험하는 동안에 투과액과 농축액흐름으로부터 매 10~15분마다 전도도를 측정하고 공급액탱크로 보내진다. 공급액의 전도도 역시 규칙적으로 측정되었다.

3.6. Cleaning Procedure

각 실험 후에 계와 막들은 염을 씻어내기 위하여 초순수로써 세척되었다. 세척물의 전도도가 초순수의 그것과 거의 같게 되는 시점에서(염용액으로서 실험 후에) 혹은 투과계수가 이전의 깨끗한 계들에 대해서 측정된 값과 거의 비슷한 값이 될 때까지 이러한 작업이 수행되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Pure Water Permeability

Fig. 5와 6에 conductivity 대 $MgSO_4$ 용액 농도의 관계를 나타내었으며 실험범위에 따라 적절한 regression curve 식을 선택하여 농도를 계산하였다.

순수로써 여러 시간 동안 두 가지 서로 다른 모듈 set을 차례로 조작하고 난 후에 두 모듈 set들은 순수투과계수로써 시험되었다. 서로 다른 주입 압력들(150, 180, 200, 230, 250psi)과 공급액 유량변화시 평균 transmembrane pressure에 대한 순수 투과 flux들을 도식화하였다(Fig. 7, 8).

Fig. 7에서와 같이 첫번째 모듈 set에서는 두 모듈의 기울기 즉 투과계수는 비슷하고, 낮은 주입압력에서 나선형 모듈에 대한 데이터를 제외하고는 TMP와

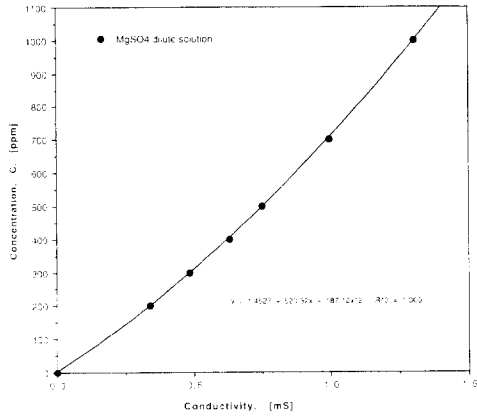


Fig. 5. Calibration curve, conductivity λ versus concentration C , for $MgSO_4$.

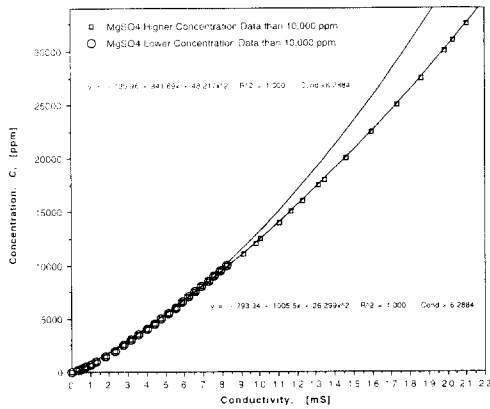


Fig. 6. Calibration curve, conductivity λ versus concentration C , for $MgSO_4$.

모듈들의 유량과 기하학에 무관한 것으로 나타났다. 높은 주입 압력들에 대해 유사한 투과계수를 보이는 것은 두 모듈다 같은 중공사 막틀임을 보여준다. 주입압력 150psi에서 나선형 모듈의 낮은 flux에 대한 이유는 낮은 주입 압력에서는 중공사들이 모두 다 사용되지 않았기 때문이다.

Fig. 8에서와 같이 두번째 모듈 set에서는 선형모듈과 나선형 모듈의 기율기 즉 투과계수는 다른 값을 보이고 있으며 특히 선형 모듈의 투과계수가 나선형 모듈에 비해 약 150% 높은 값을 나타내었다. 이는 hollow fiber들을 둥근 막대주위로 감은 후에 active layer를 성층하게 되면 active layer의 두께가 두꺼워

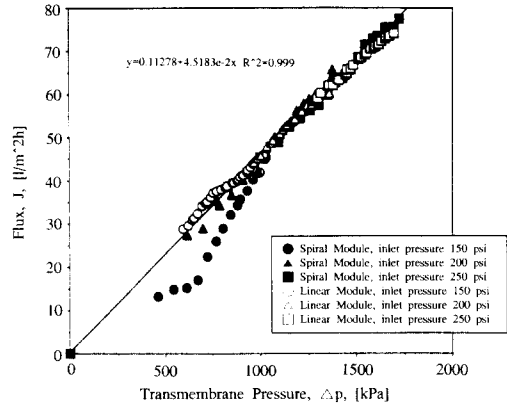


Fig. 7. Pure water flux versus transmembrane pressure for the 1st module set.

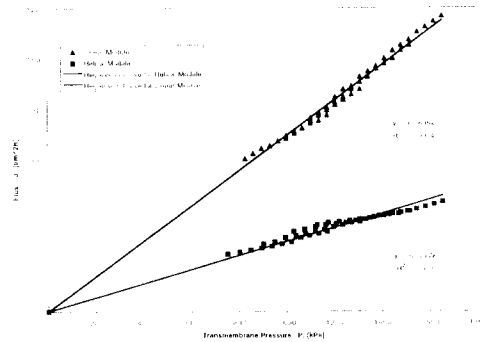


Fig. 8. Pure water flux versus transmembrane pressure for the 2nd module set.

짐으로 인해 투과 플럭스가 감소하게 된 것으로 사료된다. 주입압력 180psi에서 나선형 모듈의 flux들이 같은 선상에 놓이는 것은 이 압력하에서는 중공사들이 모두 활용되었기 때문이다.

국지적인 wall flux는 국지 transmembrane pressure에 비례한다. 즉, TMP들이 증가함에 따라 방위각 속도는 크게 감소하게 된다. 나선형 모듈에 대한 축방향 압력 강하는 속도의 제곱항에 비례한다. 흐름방향으로의 압력 강하는 vortex 생성에 기인한 에너지 소모(주 효과)와 wall flux에 기인한 방위각 흐름에서의 감소(약한 효과)에 기인한다.

선형 모듈에 대해서 압력강하는 속도에 비례하고, wall flux에 기인한 유량 감소에 따라 압력강하도 역시 감소하나 유량에 있어서 감소가 상대적으로 적기 때문에 압력강하에 대한 효과는 작고 중공사를 따라

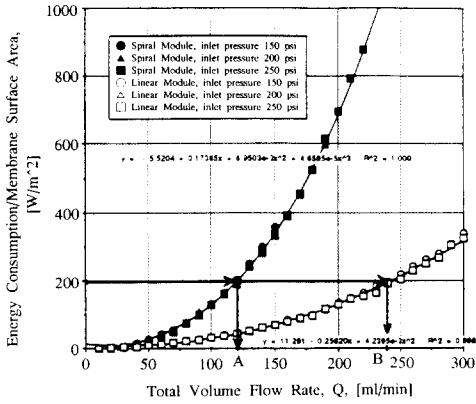


Fig. 9. Energy consumption per membrane area versus feed flow rate for pure water(1st module set).

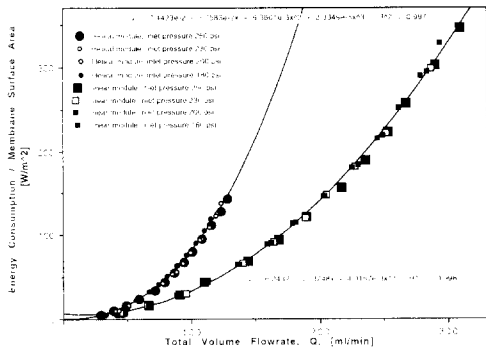


Fig. 10. Energy consumption per membrane area versus feed flow rate for pure water(2nd module set).

서 TMP와의 상관관계는 거의 선형이다.

순수 flux 실험으로부터 구한 데이터는 다음의 실험에서 조작조건을 결정하기 위하여 사용되었다. 선형과 나선형 모듈에서 막성능을 합리적으로 비교하기 위하여 모든 실험들은 거의 같은 평균 TMP들과 막면적당 에너지 소모하에서 수행되었다. 단지 주입압력과 총 공급액 유량만이 조절될 수 있기 때문에 이들 값들은 다음의 과정을 거쳐서 얻어져야만 한다.

첫째, 막면적당 에너지 소모 E가 총부피 유량 Q에 대해서 도식화되었으며, 여러 가지 다른 에너지 소모 값을 선택하여 Fig. 9 및 Fig. 10으로부터 두 모듈에 대한 부피 유량을 구할 수 있다. 둘째, 이렇게 선택된

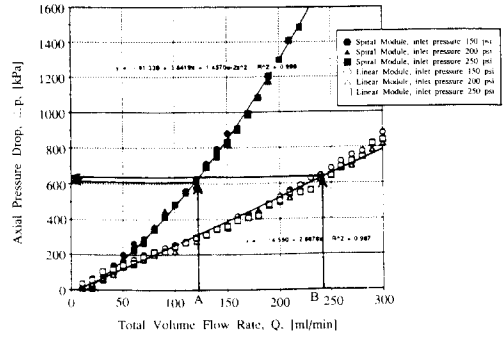


Fig. 11. Axial pressure drop versus feed flow rate for pure water(1st module set).

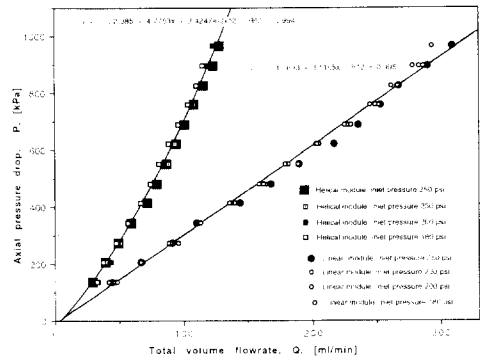


Fig. 12. Axial pressure drop versus feed flow rate for pure water(2nd module set).

부피유량을 사용하여 축방향 압력 강하가 Fig. 11과 Fig. 12로부터 구해질 수 있다. 조작 TMP값들은 Fig. 7과 Fig. 8로부터 구할 수 있으며 첫번째 모듈 set에서는 1000kPa과 1400kPa 사이의 압력들이 선택되었다. 왜냐하면 이러한 TMP의 범위하에서 두 모듈의 투과계수가 비슷한 값을 보였기 때문이다.

두번째 모듈 set에서는 TMP로서 850kPa과 1150 kPa 사이의 압력들이 선택되었다. 왜냐하면 실험범위 내에서 가능한 최대치와 최소치를 기준으로 하였기 때문이다. 선형모듈에 대한 주입 압력은 다음의 식으로써 쉽게 계산될 수 있다:

$$P_{inlet} = \text{transmembrane pressure} + \frac{1}{2} \text{axial pressure drop} \quad (20)$$

나선형 모듈에 대한 주입압력은 반복에 의해서 얻

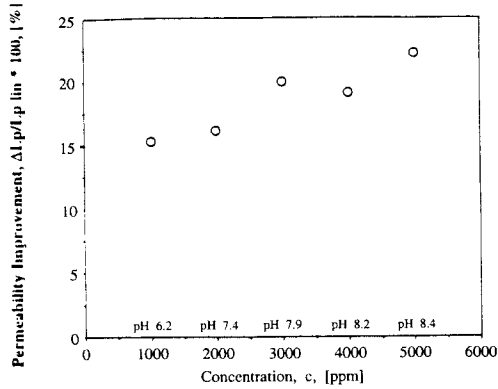


Fig. 13. Permeability improvement versus MgSO₄ solution concentration of 1st module set at TMP=1400kPa, E≈88W/m₂.

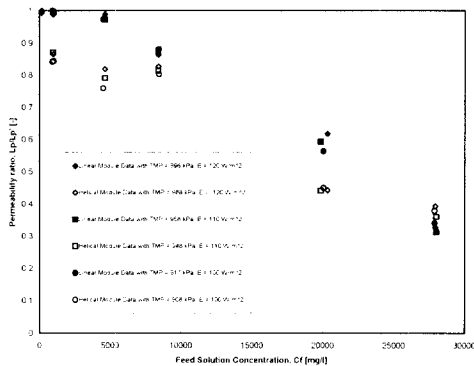


Fig. 14. Permeability ratio versus MgSO₄ solution concentration of 2nd module set at TMP ≈ 990, 950, 910kPa, E ≈ 100, 110, 120 W/m².

어지며, 초기값은 식(20)을 사용하여 계산되었다. 이러한 과정에 의해서 구해진 조작조건들은 공급액 유량, MgSO₄용액의 농도변화에 따른 flux를 고찰하는 실험들에 사용되었다.

4.2. Variation of Solute Concentrations

용질농도 변화실험은 같은 TMP 및 막면적당 에너지 소모하에서 MgSO₄ 용액으로써 수행되었으며, 첫 번째 모듈 set에 대해서 농도는 1000ppm으로부터 5000ppm까지 변화되었다. TMP는 1400kPa, 막면적당 에너지 소모는 88W/m²로 고정하였다. 두번째 모

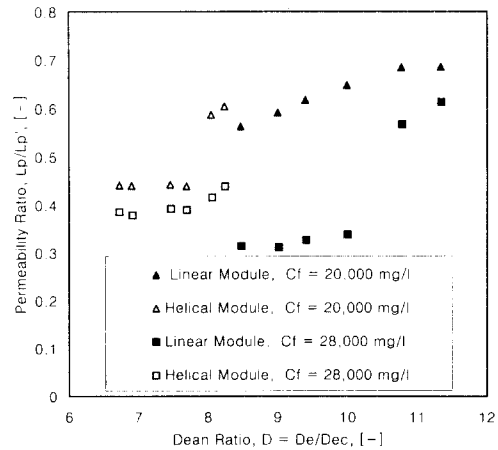


Fig. 15. Permeability ratio versus dean ratio of 2nd module set at Cf = 20000mg/l, 28000 mg/l.

듈 set에 대해서 농도는 170ppm으로부터 28000ppm까지 변화되었으며, TMP는 850kPa에서 1150kPa까지의 범위내에서, 막면적당 에너지 소모는 90W/m²에서 150W/m²까지 변화되었다.

TMP들과 투과계수들 및 배제율들은 3.4장에서와 같이 계산되었으며, 온도는 297 ± 1K로 고정되었다. 첫번째 모듈 set에 대해서 Fig. 13은 농도가 증가함에 따라 직선형에 대한 나선형 모듈의 투과계수 비가 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 농도가 증가하면 삼투압과 농도분극현상 때문에 투과계수는 감소한다. 농도 증가에 따른 나선형 모듈에서의 투과계수의 감소에 비해 직선형 모듈에서의 투과계수의 감소가 훨씬 큰 것으로 나타났으며 이로부터 Dean vortex의 효과를 확인할 수 있었다.

두번째 모듈 set에 대해서는 첫번째 모듈 set에서와 같이 두 모듈 사이의 투과계수비 대신 L_p/L_{p'} (각 모듈의 용액에 대한 투과계수/순수 투과계수)값을 사용하였다. 왜냐하면 두번째 모듈 set의 선형과 나선형모듈의 막들이 완전히 다른 순수 투과계수를 보이기 때문이다. Fig. 14로부터 매우 높은 농도(약 28000ppm)에서는 나선형 모듈의 L_p/L_{p'} 값이 선형 모듈에 비해 높으나 그 이하에서는 낮았다.

이는 Fig. 15에서도 확인할 수 있으며, 농도가 28000ppm일 때 유량 즉 Dean ratio가 감소함에 따라서 선형모듈의 투과계수비는 크게 감소한 반면 나

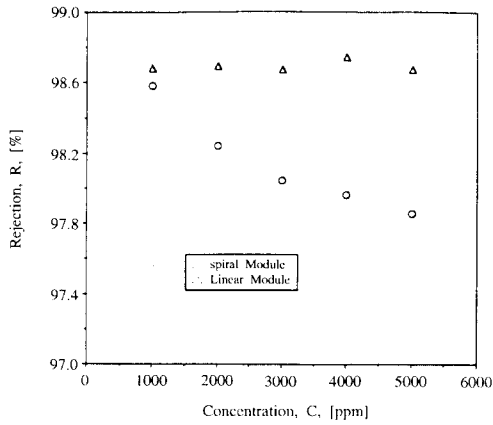


Fig. 16. Rejection versus MgSO₄ solution concentration of 1st module set at TMP=1400kPa, E≈88W/m².

선형 모듈의 투과계수비의 감소는 매우 작은 것으로 나타났고 나선형 모듈의 투과계수비는 선형 모듈에 비해 약 20% 높은 값을 보임을 알 수 있었다.

Donnan exclusion에 의하면 염배제율은 기공에서의 동종-이온의 증가에 의해서 약화된 염농도의 증가에 따라 감소해야만 한다. 첫번째 모듈 set에 대해서 Fig. 16에 농도 대 모든 실험에 대한 염배제율이 도식화되어 있다. 나선형모듈에서의 염배제율은 감소했으나, 선형 모듈에서의 배제율은 일정하게 유지되었다. 염농도가 증가함에 따라 water flux가 감소하는 것으로부터 이러한 효과를 설명할 수 있을 것이다.

투과액 농도 C_p는 염 flux J_s와 부피투과 flux J_v 즉 J_v의 비에 의해서 주어진다. 그래서 observed 배제율 R은 식 (15)로부터 다음과 같이 주어진다.

$$R = 1 - \frac{J_s}{J_v C_f} \quad (12)$$

여기서 R이 일정한 값이 될려면 J_s/(J_v C_f)가 일정해야만 한다. 부피투과 flux, J_v는 공급액 농도 C_f가 증가함에 따라 감소하지만 염 flux J_s는 증가한다.

두번째 모듈 set에 대해서 농도 대 염배제율의 관계를 Fig. 17에 나타내었다. 선형 모듈의 경우 첫번째 모듈 set에서와 비슷한 농도범위에서는 일정하게 유지되었으나 농도가 증가함에 따라 배제율이 큰 폭으로 감소함을 알 수 있었다. 나선형 모듈의 경우 농도가 증가함에 따라 배제율은 선형 모듈에 비해 상대

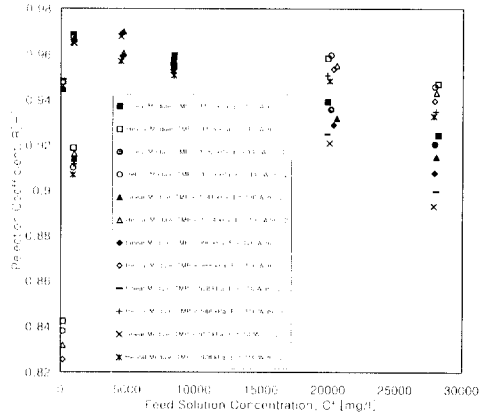


Fig. 17. Rejection versus versus MgSO₄ solution concentration of 2nd module set at TMP ≈ 1125, 1080, 1040, 990, 950, 910kPa, E ≈ 100, 110, 120, 130, 140, 150W/m².

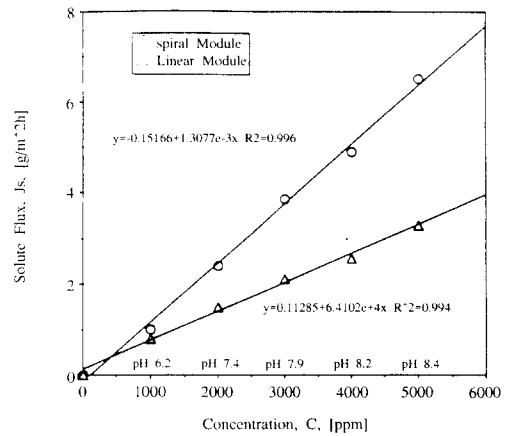


Fig. 18. Solute flux versus MgSO₄ solution concentration of 1st module set at TMP=1400kPa, E≈88W/m².

적으로 작게 감소함으로 인하여 농도 20000ppm 이상에서는 나선형 모듈의 염배제율이 선형에 비해 높은 값을 보였다. 매우 높은 농도에서 나선형 모듈의 낮은 배제율은 농도가 매우 낮음으로 인한 실험상의 오차 및 막세척시 선형 모듈에 비해 나선형 모듈의 어려움 등에 의한 것으로 사료된다.

첫번째 모듈 set에 대해서 Fig. 18에 두 모듈에서의 용질 flux 대 공급액 농도에 관하여 도식화되어 있다. 나선형 모듈에서의 염 flux는 선형 모듈에 대

3) 나선형 모듈의 경우 농도가 증가함에 따라 염 배제율은 선형 모듈에 비해 상대적으로 작게 감소하므로 농도 20000ppm 이상에서는 나선형 모듈의 염 배제율이 선형에 비해 높은 값을 보였다.

이상의 결론으로부터 나선형 모듈을 제조시에는 미리 active layer를 성층한 후에 봉에 감는 방법이 효과적이라 하겠다.

감 사

본 연구는 한국과학재단에서 지원한 '95년도 후반 기 해외 Post-Doc. 연수내용 중의 일부로서 이에 감사드립니다.

기 호 설 명

a	:radius[mm]
d _o	:outer diameter[mm]
d _{rod}	:diameter of the rod
D	:diffusivity[m ² /s]
D	:Dean number ratio[-]
De, De _c	:Dean number, critical Dean number[-]
E	:energy consumption per membrane area [W/m ²]
J	:volume permeate flux[ℓ/m ² h]
J _s	:solute flux[g/m ² h]
K	:Dean's parameter
L _p	:permeability[ℓ/m ² hkPa]
p	:pitch of a helix[m]
P	:pressure[kPa]
r _c	:radius of curvature in a helix[mm]
R	:rejection[-]
R _c	:radius of curvature for a coiled tube in a plane[mm]
Re, Re _c	:Reynolds number, critical Reynolds number[-]
TMP	:transmembrane pressure[kPa]
v _m	:mean velocity[m/s]
그리스 문자	
κ	:curvature of a helix[m ⁻¹]
λ	:conductivity[mS]
λ _c	:friction factor for a curved pipe[-]

λ _s	:friction factor for a straight pipe[-]
ν	:kinematic viscosity[m ² /s]
π	:osmotic pressure[kPa]
τ	:torsion[m ⁻¹]

참 고 문 헌

1. H. B. Winzeler and G. Belfort, *Journal of Membrane Science*, **80**, 35(1993).
2. M. Lopez-Leiva, "Ultrafiltration in a rotary annular filter", PhD Thesis, Department of Food Engineering, Lund University, Sweden(1979).
3. J. Liebher, "Scherfiltration", PhD Thesis, ETH Zurich, Switzerland(1978).
4. W. R. Dean, *Philosophical Magazine*, **4**, **20**, 208 (1927).
5. W. R. Dean, *Philosophical Magazine*, **5**, **30**, 673 (1928).
6. M. Alder, *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, **14**, 257(1934).
7. A. N. Dravid, K. A. Smith, E. W. Merrill, and P. L. T. Brian, "The Effect of Secondary Fluid Motion on Laminar Flow Heat Transfer in Helically Coiled Tubes", 68th National AIChE Meeting, Houston, Texas(1971).
8. S. Srinivasan and C. Tien, *Desalination*, **9**, 127 (1971).
9. R. J. Nunge and L. R. Adams, *Desalination*, **13**, 17(1973).
10. H. Ito, *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, **49**, 653(1969).
11. M. Germano, *Journal of Fluid Mechanics*, **203**, 289(1989).
12. W. R. Dean, *Proceedings of the Royal Society A*, **121**, 402(1928).
13. W. H. Reid, *Proceedings of the Royal Society A*, **244**, 186(1958).
14. K. Y. Chung, "Instabilities of viscous flow in a curved channel : A new approach in membrane module design", PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, RPI, Troy, NY, USA (1992).
15. S. McCray(Bend Research, Inc., Bend, Oregon),

- Tetrakis-Amido High Flux Membranes, United states Patent # 4,876,009(Oct. 24, 1989).
16. M. Schmidt, The Performance of Spiral Tubular Nanofiltration Project Work, Department of Chemical Engineering, RPI, Troy, U.S.A. (1994).
17. R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions", Butterworth Scientific Publications (1959).