

압력구배의 주기적 변화에 따른 한외여과 Flux의 변화

서창우·이은규

한양대학교 화학공학과 생물공정연구실
(접수 : 1999. 2. 11., 게재승인 : 1999. 3. 17.)

Response of Ultrafiltration Flux to Periodic Oscillations in Transmembrane Pressure Gradient

Chang Woo Suh and Eun Kyu Lee†

Department of Chemical Engineering, Bioprocessing Research Laboratory, Hanyang University, 1271 Sa-dong, Ansan, Kyunggi-do 425-791, Korea

(Received : 1999. 2. 11., Accepted : 1999. 3. 17.)

To improve the crossflow ultrafiltration flux, we applied periodic oscillations in transmembrane pressure gradient in order to promote fluid turbulence by inducing repeated compression and relaxation of the cake/gel layer. The oscillatory forms used were square-, sine-, triangle-wave, and pumping interruption. The permeate flux profiles were mathematically simulated and compared with the experimental data. The result showed the periodic pumping interruption most effectively improved the overall flux by up to about 32%. Enough pumping off-time, at least on the order of tens of seconds, was needed to allow the solutes in the layer to diffuse back to the bulk phase. It was better to start the oscillations earlier before the layer was fully established. The square-wave oscillation yielded about 11% increase, which was particularly pronounced in the later part of the filtration. Either the amplitude or the period of the oscillations resulted little influence on flux.

Key Words : ultrafiltration flux, transmembrane pressure, periodic functions, overall flux, membrane filtration

서론

한외여과는 생물산업에서 단백질이나 효소의 농축, 정제 및 저분자물질의 제거에 사용되고 있으며 최근에는 세포분리공정에서도 MF(microfiltration)를 대체하고 있다. 한외여과의 가장 큰 문제점은 여과막에서 막오염(fouling)과 gel/cake layer가 형성되어 분리막 자체와는 별도로 2차적인 저항으로 작용하여 여과 flux가 급격히 감소하는 것이다. 농도분극(concentration polarization) 현상을 최소화하기 위한 여러 방법중의 하나로 유체의 난류흐름을 유도하여 막 표면의 layer 형성을 불안정화시킬 수 있다. 난류흐름을 만들기 위해 pulsated flow, pumping interruption, backwashing 또는 back pulse 등의 방법들이 연구보고 되어왔다(1-2)

한외여과에서 일정한 압력구배를 적용시키는 대신 이를 주기적으로 높고 낮게 변화시키는 pulsated flow는 높은 압력에서는 layer가 압축되었다가 낮은 압력에서는 이완되는 작용을 계속 반복시킴으로써 layer의 형성을 불안정하게 할 수 있다(3) 이리

한 연구의 타당성을 조사하고 평균총괄(average overall) flux에 미치는 영향을 수학적으로 모사하기 위해 교차여과(crossflow) 한외여과공정에 ΔP_{TM} (transmembrane pressure gradient)를 주기적으로 변화시키며 투과액 flux 변화를 살펴 보았다. ΔP_{TM} 을 square-, sine-, triangle-wave 함수형태를 적용하여 모사를 통해 이론적 flux profile을 얻은 후 이를 적분하여 총괄평균 flux를 구하였고 이 결과를 실제 여과공정결과와 비교하였다.

재료 및 방법

여과장치와 여과용액

UF 장치는 Mintan 100(Millipore Inc. USA)이며 여과막은 polyethersulfon 재질로 MWCO가 10,000 Daltons이고 전체 여과막 표면적은 200cm²이었다. 여과용액은 corn gluten의 효소가 수분해액이다. 이 용액은 난외과성으로 자세한 물성치들은 Suh 등의 문헌에 제시되어 있다(4) 여과공정중 투과액(permeate)과 미투과액(retentate) 모두를 재순환(total recirculation mode)시켜 여과인자들(입자농도, 점도 등)을 일정하게 유지하였다. 모든 여과실험은 실온에서 수행하였다.

압력구배(ΔP_{TM})에 따른 여과 flux의 수학적 모사

일정압력구배조건에서 여과 flux의 변화 profile로부터 전달함수형태를 결정하였다. 전달함수는 Poiseuille 방정식에서부터 유

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 1271 Sa-dong, Ansan, Kyunggi-do 425-791, Korea
Tel : 0345-400-5275, Fax : 0345-408-3779
e-mail : eklee@mail.hanyang.ac.kr

도된 Hermia 방정식을 도입하여 아래와 같이 결정하였다(5-7).

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{A\mu P}{\mu\alpha(W/A)} \quad (1)$$

여기에서 $V(t)[l/m^2 \cdot hr]$ 는 시간 t 까지 축적된 투과액의 부피, $A[m^2]$ 는 여과막의 표면적, $\mu[kg/m \cdot sec]$ 는 점도, $\alpha[m/kg]$ 는 비저항, $W[kg]$ 는 wet cake의 양이다. 이 Poiseuille 방정식에 Ruth 상수를 적용하여 아래와 같은 방정식이 Hermia에 의해 유도되었다(5).

$$\frac{Q(t)}{Q_0} = \frac{1}{(1+at)^\beta} \quad (2)$$

여기에서 $Q(t)$ 는 시간 t 에서의 순간투과(instantaneous permeate) flux, Q_0 는 초기투과 flux, t 는 여과시간이고 상수 a 는 압력구배에 의존하는 인자로서 $2KcQ_0^2$ 으로 정의된다 여기서 Kc 는 $2/K_R$ 로 표현되며 K_R 은 Ruth 상수이다(7). 따라서 상수 a 는 여과저항치의 지표로 볼 수 있다. 지수 β 는 여과대상액의 성상과 멤브레인 내부의 pore가 막히는 기작에 의해 결정되는 상수로서 예비실험을 통해 1/2로 결정되었다. 일정한 압력구배의 경우 식(2)에 의해 시간에 따른 flux 변화를 예측할 수 있다

압력구배를 주기적으로 변화시킨 경우에는 주기적 압력구배를 Fourier transform을 통해 연속함수화하여 이미 결정된 전달함수에 대입하여 flux 변화를 예측할 수 있다(8) 주기적 압력구배 함수는 Figure 1에 나타내었고 이 주기함수의 Fourier transform은 식(3), (4), (5)에 나타내었다.

(1) Square-wave function

$$P(t) = a_0 + \frac{2\theta}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi t}{L} \quad (n=1, 3, 5, \dots) \quad (3)$$

(2) Sine-wave function

$$P(t) = a_0 + \frac{2\theta}{\pi} \sin \frac{\pi t}{L} \quad (4)$$

(3) Triangle-wave function

$$P(t) = a_0 + \frac{8\theta}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin \frac{n\pi t}{L} \quad (n=1, 3, 5, \dots) \quad (5)$$

여기에서 t , θ , L 은 각각 시간, 진폭, 반주기이고 $P(t)$ 는 시간에 따른 압력구배함수이다. 식 (2)과 식(3), (4), (5)를 접목시켜 각각의 경우의 flux profile을 시간과 압력의 함수로써 예측할 수 있고 또한 시간에 대해 적분하여 평균총괄 flux를 계산할 수 있다. 이들 주기함수의 주기 및 진폭을 변화시키면서 평균총괄 flux에 미치는 영향을 이론적으로 계산하였다.

자동제어 시스템 설계 및 제어

한외여과장치의 구성도(P&ID)를 Figure 2에 나타내었다. 5개의 탱크를 설치하여 첫째 탱크(T01)에는 여과대상액이, 둘째 탱

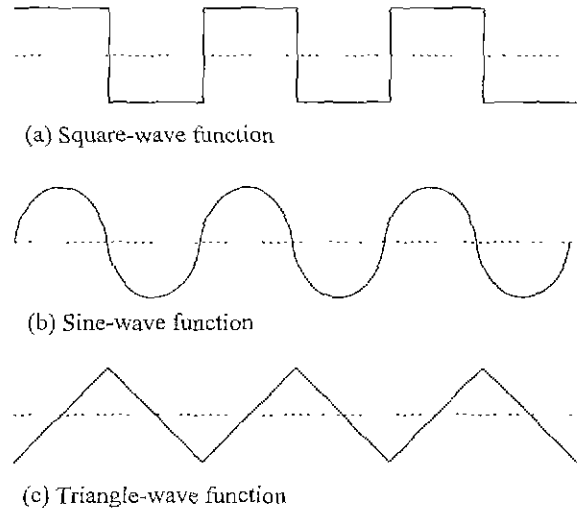


Figure 1 Types of periodic functions used for oscillations in transmembrane input pressure gradient(The dotted lines show the average pressure gradients).

크(T02)에는 여과공정 직후 사용할 세척액인 1M NaCl 수용액이, 셋째 탱크(T03)에는 역시 세척액인 1M NaOH 용액이, 넷째 탱크(T04)에는 rinse용 완충액이 들어있고, 마지막 탱크(T05)는 투과액 저장탱크이다.

이렇게 각 탱크로부터 용액은 펌프(P01)를 통해 control valve(CV)에 의해 압력이 조절되어 여과모듈로 들어간다. ΔP_{TM} 은 CV의 opening을 조절하여 변화시켰고 이 opening의 주기적 변화는 프로그램에 의해 자동적으로 일어나게 하였다. 투과액의 flux는 차압계(differential pressure transducer)에 의해 연속적으로 측정되었다. 미투과액은 밸브(V11)를 통해 옆교환기를 통해 다시 T01으로 들어가서 순환하게 된다.

세척공정이 시작되면 탱크(T02, T03)에서 세척용액이 P01을 통해 모듈을 지나면서 여과막을 세척하고 각각 V12, V13을 통해 T02, T03로 돌아가 순환하고 여과막을 통과한 세척액은 V08를 통해 T02, T03로 돌아간다.

이 장치는 컴퓨터 프로그램을 조절하여 다양한 형태의 압력구배함수를 만들어낼 수 있으며 여과 flux를 실시간 측정하여 미리 짜여진 logic program에 따라 제어시킬 수도 있다. 또한 각 단계마다 유체의 흐름방향을 solenoid valve에 의해 전환시켜 전체 여과 및 세척공정이 프로그램에 의해 자동적 및 단계적으로 이루어질 수 있게 하였다 또한 본 실험에는 사용되지 않았으나 T01내의 수위를 level sensor를 이용하여 측정한 후 수위가 낮아지면 작동을 멈추거나 완충액을 공급하게 하여 투석여과(diafiltration)도 가능하게 하였다. 이러한 자동제어 시스템은 한외여과 공정에서의 모니터링과 제어를 동시에 할 수 있는 장점이 있다

결과 및 고찰

일정 압력구배하에서의 여과 flux의 수학적 모사

일정한 ΔP_{TM} (5, 13, 15, 18, 25 psi)에서 여과 flux의 변화경향을 실험을 통해 측정하였다(Figure 3) 이 profile들을 식(2)에 $\beta=1/2$ 을 적용하여 모사한 결과 회귀계수(r^2)가 0.93 - 0.98로 나타났다. 따라서 식(2)가 압력구배와 flux 사이의 전달함수로서 사용될 수

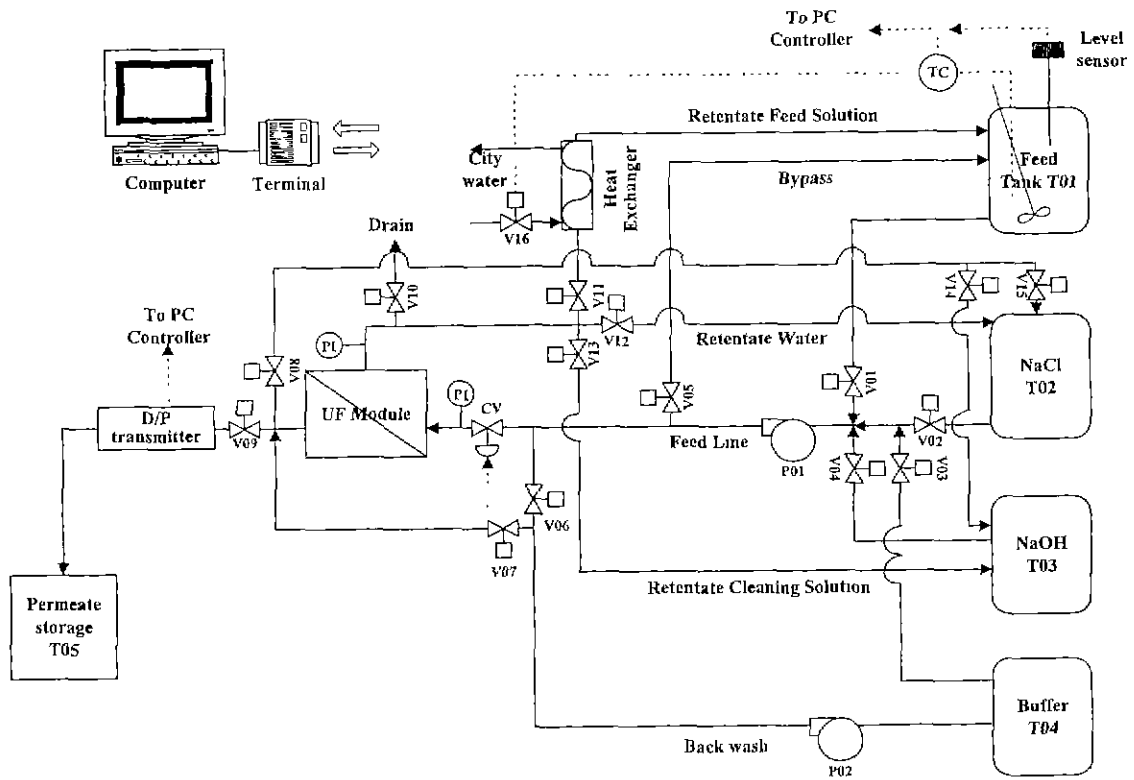


Figure 2. Basic piping and instrumentation diagram of the automatic UF apparatus used.

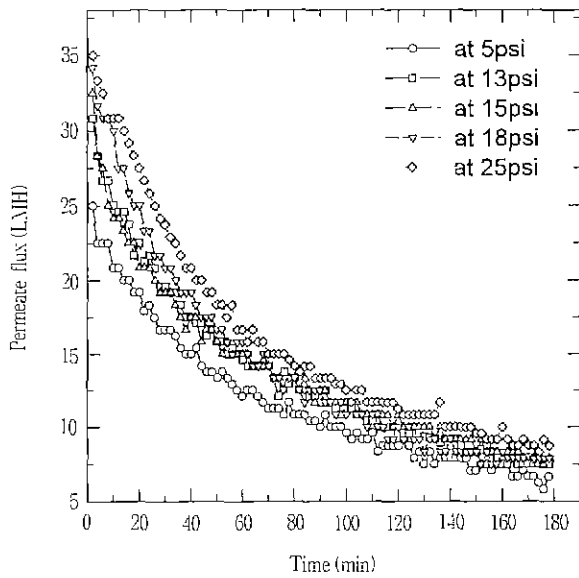


Figure 3. Flux decline profiles at each constant-pressure gradient (Retentate flow rate was 24.5ml/sec at 10 psi pressure gradient).

있음을 입증하였다. 또한 식(2)에서의 상수 a의 값은 18 psi까지 선형적으로 증가함을 알 수 있었다(Figure 4) 이는 압력구배가 증가함에 따라 막 표면의 layer에 의한 여과저항도 증가한다는 것을 의미한다. Figure 4의 결과를 이용하여 압력변화에 따른 상수 a값의 변화관계를 함수화하여 식 (3), (4), 또는 (5)와 식 (2)을 접합시켰다.

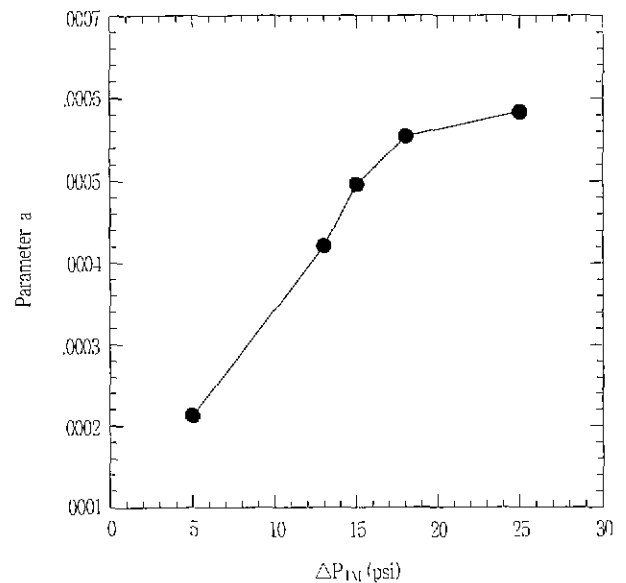


Figure 4 Effect of transmembrane pressure on the parameter a in Eq. (2)

주기적 압력구배하에서의 평균여과 flux의 모사결과

평균 ΔP_{TM} 을 15 psi로 유지시키고 3, 5, 8, 10, 15 psi의 진폭과 5, 10, 20, 30, 40분의 주기로 square-, sine-, or triangle-wave 함수형태로서 변화시킨 경우 각각의 조합에서의 평균총괄 flux를 계산하여 Table 1에 제시하였다.

이 결과 진폭과 주기의 변화에 따른 flux의 변화는 극히 미미

Table 1. Mathematical calculation of permeate flux in each condition SQWF : square-wave function, SIWF : sine-wave function, TRWF : triangle-wave function.

Function	SQWF								
Period (min)	5	10	20	30	40	5	5	5	5
Amplitude (psi)	10	10	10	10	10	6	16	20	30
Average Flux	13.754	13.753	13.765	13.754	13.767	13.768	13.719	13.685	13.544
Function	SIWF				TRWF				Control
Period (min)	5	20	20	40	5	20	20	40	-
Amplitude (psi)	6	6	5	6	6	6	10	6	-
Average Flux	13.769	13.775	13.767	13.777	13.765	13.773	13.759	13.775	13.629

한 것으로 나타났고, control(일정한 ΔP_{TM}) 경우와 대비해서도 별 차이를 볼 수 없었다.

일정압력구배와 주기적 압력구배에서의 여과 flux 실험데이터 비교

Figure 5에 일정압력구배조건($\Delta P_{TM}=15$ psi)에서 실제실험을 통해 얻은 flux profile과 주기적 압력구배조건(SQWF, 평균 $\Delta P_{TM}=15$ psi, 주기=10분, 진폭=10 psi)에서 모사를 통해 얻은 flux profile을 비교하여 나타내었다. 압력구배의 주기적 변화는 순간 flux가 초기 flux의 약 45% 수준에서 시작하였다. 압력변화에 따른 flux의 변화는 거의 순간적으로 일어남을 볼 수 있었고 (time constant의 값은 수십 초 정도), oscillation을 하면서도 점진 flux에 접근하였다.

Figure 6에는 Figure 5에서와 동일한 조건에서의 실제 실험을 통해 얻은 flux profile들을 제시하였다. 주기적 압력변화의 경우 모사 flux와는 달리 실제 flux는 여과 후반기부터 (Figure 6의 경우 순간 flux가 초기 flux의 약 1/3 수준) 일정압력하의 flux

보다 높게 유지되어 평균여과 flux가 약 11% 향상됨을 관찰할 수 있었다. 이는 oscillation 과정 중에 압력구배를 높임(up-swing)에 따라 layer가 압축되어 일정한 저항치에 도달하는 속도가 압력구배를 낮춤(down-swing)에 따라 layer가 이완되는 속도보다 느린 것에 기인하는 것으로 유추된다. 이에 따라 up-swing 직후 flux가 비교적 높게 유지되는 시간이 축적됨에 따라 총괄 flux가 향상되는 것으로 보인다 따라서 압력구배의 oscillation은 cake/gel layer가 비교적 충분히 형성된 여과 후반기에 시작하는 것이 유리하다고 판단되었다.

Pumping Interruption의 효과

주기적 압력구배 외에 여과 flux를 높이기 위한 방법으로 pumping interruption이 이용되고 있다(1-2, 9-10). Pumping interruption은 여과공정이 진행 중에 펌프를 주기적으로 멈추어서 압력구배를 해제시켜 막 표면에 쌓여 있던 높은 농도의 용질들을 농도차에 의해 역확산시켜 layer를 불안정화시키는 원리를 이용한 것이다. Pumping interruption 시작시간, pump-on 시간, pump-off 시간을 주요 공정인자로 하여 1시간 동안 다음과

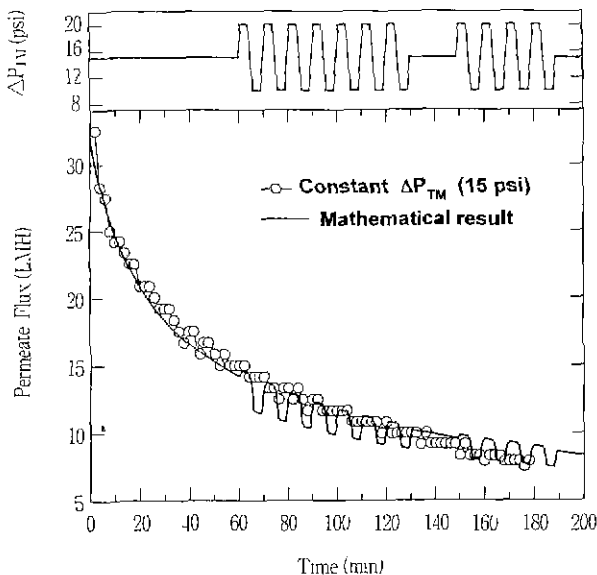


Figure 5. Mathematical estimate of permeate flux profile with pressure oscillation(—) and experiment profile under constant pressure gradient(○).

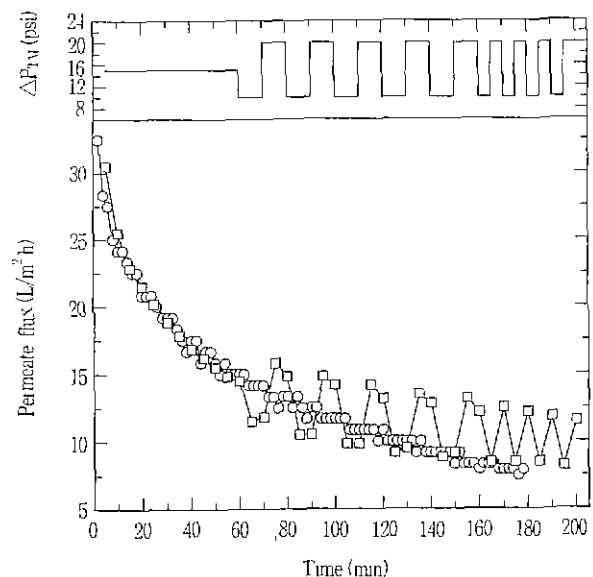


Figure 6. Actual flux profiles from constant(○) and oscillatory(□) transmembrane pressure gradients.

Table 2. Effect of feed pump interruption on average overall flux.

Case	Starting time (min)	Period(sec)		Avg overall flux (L/m ² /h)	%
		On	Off		
1	5	50	10	33.1	132.0
2	5	25	5	22.7	90.2
3	15	50	10	25.2	100.2
Control	-	-	-	25.2	100.0

같이 3가지 조건에서 여과실험을 수행하였다 즉 (1) 여과시작 5분 후부터 시작하여 1분 중 50초간을 운전하고 10초간을 멈추어 준 것과, (2) 5분 후부터 시작하되 30초 중 25초간을 운전하고 5초간을 멈추어 준 경우와, (3) 여과시작 15분 후부터 시작하되 1분 중 50초간을 운전하고 10초간을 멈추어 주었다.

각 조건에서의 산출된 평균총괄 flux를 pumping interruption이 없는 경우(control case)와 비교하여 Table 2에 나타내었다.

Case (1)과 (3)을 비교시 pumping interruption은 layer가 형성되기 전에 시작하는 것이 유리하고 일단 layer가 어느 정도 형성된 후에는 큰 효과가 없는 것으로 유추된다 이는 Jaffrin 등의 결과(1)와 일치하였다 이 보고에 의하면 초기 130분간의 여과시간동안에는 약 90%의 flux 증가효과가 있었으나 총 6시간동안에는 약 24%만의 증가효과를 볼 수 있었고, 이는 여과 후반기로 갈수록 gel/cake layer가 견고해짐에 기인한 것이다. 또한 case (1)과 (2)를 비교시 형성된 gel layer를 역확산에 의해 이완시키기에 시간은 필요하다는 것으로 생각된다. Jaffrin 등은 이 대류 확산에 필요한 시간이 20분 정도라고 보고하였으나(1) 본 실험에서는 10초 정도라고 판단된다 이 차이는 용질의 종류, 크기 및 성상에 따라 달라질 것이다. Case (1)의 경우 control case와 비교시 약 32% 높은 평균총괄 flux를 나타내었고 이 증가량은 Jaffrin 등이 제시한 값(약 24%)와 비슷한 것이었다(1). Pumping-off 시간을 길게 할수록 막 표면의 layer의 이완현상은 더 많이 유도되어 다시 여과를 시작하면 높은 flux를 얻을 수 있겠으나(1) 총여과시간에 따른 평균총괄 flux는 실제 여과시간이 줄어들면(또는 pumping-off 시간이 길어짐)에 따라 낮아지므로 이에 대한 최적화조건을 구하는 추가실험이 필요할 것이다

요 약

한외여과공정에서 압력구배를 주기적으로 변화시켜 막 표면의 용질층을 불안정화시켜 여과 flux의 총괄적 향상을 유도한 실험을 수행하였다. 일정압력에서의 여과 flux 감소현상을 Hermia식을 사용하여 모사하였고 또한 압력구배의 주기적 변화를 Fourier series로 표현하여 압력구배의 변화에 따른 flux 변화를 수학적으로 모사하였고 이 결과를 실제의 실험결과와 비교하여 보았다. 수학적 모사결과 압력변화의 형태, 진폭, 주기 등의 변화에 따른 평균 flux의 변화는 미미하였다 하지만 실제 실험결과 주기적으로 압력구배를 변화시킨 경우 약 11%의 향상을 관찰할 수 있었다. 이는 압력구배가 주기적으로 변하는 과정에서의 용질층의 압축이완속도가 다른 것에 기인하는 것으로 유추된다. 주기적 압력구배변화에 feed pump interruption을 이용

하여 평균총괄 flux를 약 32%까지 향상시켰다. 역확산에 의한 용질층의 이완에는 일정한 시간이 필요함을 찾아 내었고 interruption은 용질층이 형성되기 전부터 시작하는 것이 유리하다고 판단되었다. 본 실험을 위하여 한외여과의 자동제어 시스템을 설계제작하여 다양한 압력함수를 이용할 수 있었고, 공정운영 중 압력구배와 여과 flux를 실시간 모니터링 및 제어할 수 있었다. 자동제어 시스템을 통해 압력구배를 주기적으로 변화시켜 총괄 flux의 극대화를 도모하는 기법은 기존장치를 최소로 변경시키면서 한외여과성능을 극대화시킬 수 있는 방법으로 기대된다.

감 사

1997년도 한양대학교 교내연구비 지원에 감사드립니다. 서창우 연구원은 교육부지정 국제대학원인 한양대학교 신소재공정공학원의 장학금 지원에 감사드립니다

참 고 문 헌

- Jaffrin, M. Y., R. Ben Amar, and B. B. Gupta (1989), Membrane fouling control in cross flow filtration of wine with mineral membranes, Proc. International Technical Conference on Membrane Separation Process, Brighton, UK, pp. 157-165.
- Tanaka, T., R. Kamimura, R. Fujiwara, and K. Nakanishi (1993), Crossflow Filtration of Yeast Broth, *Advances In Bioseparation Engineering*, **36**, 88-93.
- Suh, C. W. and E. K. Lee (1996), A Feasibility study to enhance ultrafiltration permeate flux by applying pressure gradient oscillation, *Theories and Applications of Chem Eng*, **2**(1), 425-428.
- Suh, C. W., S. E. Kim, and E. K. Lee (1997), Effects of filter additives on cake filtration performance, *Korean J. of Chem Eng.*, **14**(4), 241-244.
- Hermia, J (1995), Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-Newtonian fluids, *Trans. I. Chem E*, **60**, 183-187.
- Wilmington, D (1956), Structure and performance of filter media. *AIChE. Journal*, **2**(3), 307-336.
- Perry, R. H. and D. W. Green (1984), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill Book Co., 1965-1969.
- Ruan, L. and X. D. Chen (1996), Comparison of several periodic operation of a continuous fermentation process, *Biotechnol. Prog.*, **12**, 286-288.
- Tanaka, T., R. Fujiwara, and K. Nakanishi (1993), Crossflow filtration of broth of yeast cells cultivated in molasses. *Advances in Bioseparation Engineering*, **36**, 21-24.
- Visvanathan, C and R. B. Aim (1989), Studies on colloidal membrane fouling mechanisms in crossflow microfiltration, *J. Memb. Sci.*, **45**, 3-15.