

# 한외여과의 분리기구해석에 관한 연구

이 호 원\*

## A Study on the Analysis of Separation Mechanism in Ultrafiltration

Lee Ho-won\*

### Summary

This study is to describe the influence of concentration polarization on the permeate flux in the ultrafiltration of aqueous Dextran (M. Wt: 15,000~20,000) solutions by means of three type models, that is, an osmotic pressure model, a boundary layer resistance model and an osmotic pressure-boundary layer resistance model modified by rejection coefficient respectively. The used membranes are three types which are different in membrane resistance.

It is confirmed that the influence of concentration polarization is estimated by modified models. The osmotic pressure-boundary layer resistance model is more proper than the osmotic pressure model or the boundary layer resistance model in estimating a permeate flux.

## 서 론

한외여과는 입력차를 추진력으로 하여 10~200 Å 정도의 세공 크기를 갖는 막(membrane)을 이용한 물질의 분리 방법으로서 상온 및 무균 상태에서 조작성이 가능하고, 용질의 구조, 특성 및 향기 등의 파괴나 손상없이 물질을 분리, 정제할 수 있는 장점이 있어, 반도체 제조용·의약품의 순수 제조, 식품 공업에서의 우유·과즙 등의 농축 및 단백질의 회수 등과 각종 공업 폐수 처리 등에 이

용되고 있다(Li, 1972).

이러한 한외여과법을 실용화하는데 있어서 최대의 문제점은 용질이 막 표면에 층을 형성하는 농도분극(concentration polarization) 현상에 의해 막투과 유속이 사용기간이 경과함에 따라 급속히 감소한다는 점이다(Blatt, 1970). 따라서 한외여과 장치의 실용화에 있어서, 한외여과 장치의 설계 요소 특히 소요 막면적의 계산에서는 막투과 유속의 감소에 대한 연구가 최대의 과제가 되고 있다.

한외여과에서의 농도 분극에 대한 해석은 Blatt (1970)가 제시한 겔층 모델(gel layer model)이

\* 공과대학 화학공학과

최초이며, 그 후 역삼투압 법의 용매 투과 이론식인 삼투압 모델(osmotic pressure model)을 이용한 농도 분극 해석이 Goldsmith 등(1971)에 의해 제시된 바 있다. 또한 최근에는 Wijmans 등(1984)이 막 근방의 운동량 수지에 근거한 경제층 저항 모델(boundary layer resistance model)로서 막 투과 유속의 감소에 대한 해석을 시도하였다.

그러나 지금까지 제시된 해석법들은 용질이 막에 의해 모두 배제되지 않는 경우의 적용에는 문제점이 내포되어 있다. 따라서 본 연구에서는 기존의 이론적인 삼투압 모델과 경제층 저항 모델을 배제율(rejection coefficient, R)을 포함한 식으로 수정하고, 이를 세공크기가 다른 3종류의 여과막으로 Dextran 용액에서의 용액 농도, 압력차, 용액 공급 유속 및 배제율 변화에 따른 막투과 유속에 대한 실험결과와 비교하였다.

### 이론적 배경

#### 1. 경제층 물질수지

막에 의한 용질의 배제에 의하여 막 표면에서의 용질 농도가 증가하게 되어 Fig.1에 나타난 바와 같이 농도 경제층이 형성되며, 이 경제층은 bulk 용액으로부터 막 표면으로의 용질의 대류 이동과 농도 구배에 의한 막 표면으로부터 bulk 용액으로의 용질의 확산 이동이 같아지는 정상상태에 도달할 때 까지 성장하게 된다.

농도 경제층이 완전히 형성된 정상 상태의 조건 하에서 경제층에 대한 물질 수지는 Fick의 식으로 표현되며, 이로부터 용질의 mass flux  $N_1$ 은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$N_1 = \frac{C_1}{C} (N_0 + N_1) - D \frac{dC_1}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 용매와 용질의 mass flux  $N_0$ ,  $N_1$ 은 경제층 내에서 항상 일정하므로, (1)식을 다음 (2)식의 경제조건 하에서 풀면 농도 경제층의 두께  $\delta$ 은 (3)식으로 표현된다.

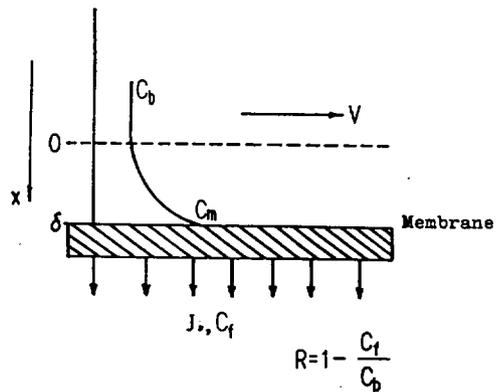


Fig.1. Concentration polarization of solutes in membrane boundary layer.

$$\begin{aligned} C_1 &= C_b & \text{at } x=0 \\ C_1 &= C_m & \text{at } x=\delta \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

$$\delta = D \frac{C}{N_0 + N_1} \ln \left( \frac{\frac{C_m}{C} (N_0 + N_1) - N_1}{\frac{C_b}{C} (N_0 + N_1) - N_1} \right) \dots\dots (3)$$

또한 막투과 유속  $J_v$  및 투과액(filtrate) 중의 용질 농도  $C_f$ 와 용매 및 용질의 mass flux와는 다음의 관계가 성립하므로,

$$N_1 = J_v C_f \dots\dots\dots (4)$$

$$C J_v = N_0 + N_1 \dots\dots\dots (5)$$

$$N_0 + N_1 = \frac{CN_1}{C_f} \dots\dots\dots (6)$$

식(3)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} J_v &= k \ln \left( \frac{C_m - C_f}{C_b - C_f} \right) \dots\dots\dots (7) \\ \text{단, } k &= D/\delta \end{aligned}$$

여기서 용질 배제율 R은  $R = 1 - C_f/C_b$ 이므로 막투과 유속  $J_v$ 는 다음과 같이 된다.

$$J_v = k \ln \left( \frac{C_m/C_b - (1-R)}{R} \right) \dots\dots\dots (8)$$

만일 막에 의해 용질이 완전히 배제( $R=1.0$ ).

100% rejection) 된다면 (8) 식으로부터

$$J_v = k \ln \frac{C_m}{C_b} \dots\dots\dots (9)$$

으로 되어 Blatt(1970)가 완전 배제 조건하에서 제시한 겔층 모델 (gel layer model)과 같아지게 된다.

### 2. 삼투압 모델

막 표면에서의 용질의 농도  $C_m$ 이 bulk 용액에서의 농도  $C_b$ 보다 높아지게 되면 막 근방에서의 삼투압은 무시될 수 없으며, 이 경우 막투과 유속은 역삼투압 이론식에 근거한 다음의 식으로서 나타낼 수 있다.

$$J_v = \frac{1}{\eta_0} \frac{\Delta P - \Delta \pi_m}{R_m} \dots\dots\dots (10)$$

이 모델식으로부터 추진력인 입력차를 증가시키면 초기에는 막투과 유속이 증가하나 점차  $C_m$ 이 증가하여 삼투압차가 증가하므로 입력차를 증가시킬수록 막투과 유속의 증가율은 감소하게 됨을 알 수 있다.

### 3. 경계층 저항 모델

정상상태의 농도 경계층에서 용매는 고농도의 고분자 용질층을 통하여 투과되며, 이 때 용매의 고분자 용질에의 투과 특성은 다음의 식으로서 표시할 수 있다(Williams, 1972).

$$p = 10^{-3} \frac{\eta_0 S}{C_i (1 - v_1/v_0)} \dots\dots\dots (11)$$

Fig.2에 나타낸 바와 같이 경계층 내에서는 압력구배가 없으므로 용매 흐름에 대한 추진력으로는 삼투압 구배 만이 존재하며, 이 경우 투과 유속  $J_v$ 는

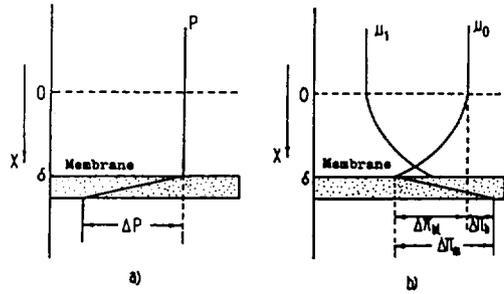


Fig. 2. Gradients of 1) pressure and 2) chemical potential in and near the membrane.

$$J_v = \frac{p}{\eta_0} \frac{d\pi}{dx} \dots\dots\dots (12)$$

이 된다. 이를 경계층 영역 (0-δ)에 대해 적분하면  $J_v$ 는 다음 식으로 표현된다.

$$J_v = \frac{\Delta \pi_{b1}}{\eta_0 \int_0^\delta p^{-1} dx} \dots\dots\dots (13)$$

여기서 투과 특성 p는 경계층 내에서 x의 함수로 나타내지므로 경계층 저항  $R_{b1}$ 은 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$R_{b1} = \int_0^\delta p(x)^{-1} dx \dots\dots\dots (14)$$

또한 경계층 내에서의 용매의 투과특성에 의한 경계층 저항과 Fig.2에 나타낸 막 양단 및 경계층에서의 삼투압 관계로부터 용매의 막투과 유속  $J_v$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$J_v = \frac{1}{\eta_0} \frac{\Delta P - \Delta \pi_b}{R_m + R_{b1}} \dots\dots\dots (15)$$

여기서 대부분의 한외여과의 경우 도입 용액과 투과 용액간의 삼투압차는 거의 없으므로 ( $\Delta \pi_b = 0$ ,  $\Delta \pi_m = \Delta \pi_{b1}$ ),  $J_v$ 는

$$J_v = \frac{1}{\eta_0} \frac{\Delta P}{R_m + R_{b1}} \dots\dots\dots (16)$$

이 된다.

### 실험장치 및 방법

한외여과에서 사용된 실험장치를 Fig.3에 나타내었다. 고분자 용질인 Dextran(Fluka, AG, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, M. Wt=15,000-20,000)을 함유한 용액은 일정 압력 및 유량으로서 펌프(Procon, 미국)에 의해 한외여과 cell에 도입된다. 이때 여과

cell의 압력은 압력조절기(Watts Model M1, 미국)와 back pressure 밸브에 의해 조절하였으며, cell 양단에 압력계를 설치하였다. 한외여과 cell은 평판형으로서 유효 막면적을 72.03cm<sup>2</sup>(너비 24.5mm×길이 294mm), 용액이 통과하는 유로의 높이를 3mm되게 아크릴로서 제작하였고 장치의 배관은 부식의 방지를 위해 sus 316 tube로 하였다. 막의 지지체로서는 다공성의 유리판을 사용하였으며 막투과 유속은 모세관법으로 측정하였다.

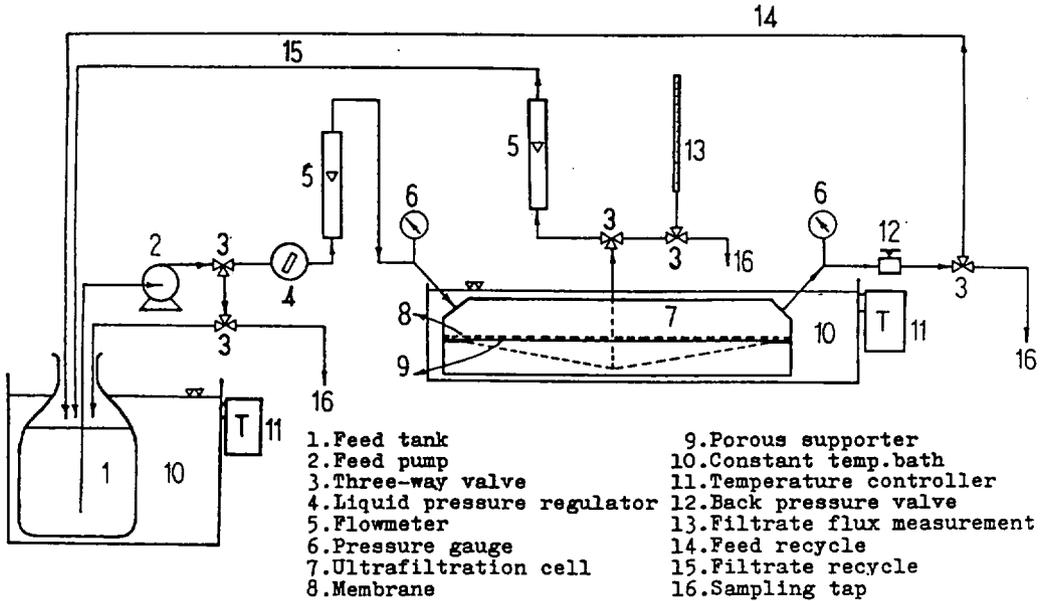


Fig. 3. Schematic flow diagram of ultrafiltration experimental apparatus of the Dextran solutions.

Table 1. Characteristics of the Sepa ultrafiltration membranes.

Membrane	Sepa-0-CA	Sepa-0-PS	Sepa-20K-CA
Material	Cellulose Acetate	Polysulfone	Cellulose Acetate
Type	Asymmetric	Asymmetric	Asymmetric
Mol. Wt. Cut-off	1,000	-	20,000
Flux (gpd) (at 77F)	150.4 (at 100psi)	222.5 (at 100psi)	357.3 (at 50psi)
NaCl Pass (%)	94.8 (at 100psi)	98.0 (at 100psi)	100 (at 50psi)
Max. Operating Pressure (psi)	200	50	50

여과된 액 및 cell을 통과한 고분자 용액은 다시 feed 용기에 환류시켜 실험 중 항상 일정한 Dextran의 농도가 유지되도록 하였으며, feed 용기와 cell을 항온조 내에 설치하여 용액을 항상 일정한 온도 (37±1°C)로 유지시켰다.

본 실험에 사용된 한외여과막은 미국 Osmonic 사의 Sepa-0-CA, Sepa-0-PS, Sepa-20K-CA의

3가지 종류로서 제조회사에 의해 제시된 막의 특성치는 Table.1과 같다.

한편 한외여과막에 의한 Dextran 용액의 분리 및 막투과 유속의 측정실험은 Table.2의 조건하에서 행하였으며 Dextran의 농도는 전유기탄소 측정기(O.I. coporation, 미국)를 사용하여 측정하였다.

Table 2. Experimental conditions in the ultrafiltration of Dextran solutions.

Temperature	(°C)	37±1
Pressure Difference	(Pa)	19609, 39218, 78436, 117654, 156872
Dextran Concentration	(10 <sup>-3</sup> g/ml)	2.5, 5.0, 7.5, 10.0
Velocity of Solution	(m/sec)	0.1927, 0.1361, 0.0794
Reynolds Number, N <sub>Re</sub>	(-)	14.83, 10.47, 6.11

### 실험결과 및 고찰

#### 1. 막 저항 및 거부도

본 연구에 사용된 3종류의 막에 대한 최초 사용시의 순수 용매의 막투과 유속 및 1.96×10<sup>5</sup> Pa에서 30시간 compaction시킨 후의 정상상태에서의 순수용매의 막투과 유속을 Fig.4에 나타내었으며, 이로부터 구한 3종류의 막에 대한 compaction을 (=초기의 막 저항/compaction후의 막 저항) 및 정상상태에서의 압력차에 대한 막투과 유속으로부터 식 (10) 또는 식 (16)로서 구한 막 저항과 Dextran 용액의 분리 실험에서 얻어진 3종류 막에 의한 평균 배제율 R을 Table.3에 나타내었다. 이 결과 막 저항이 작은 막일수록 compaction을 이 크게 나타났으며, CA-0, PS-0 및 CA-20K막의 compaction 시킨 후 막 저항은 각각 1.7609×10<sup>13</sup>, 1.7343×10<sup>13</sup>, 0.8663×10<sup>13</sup> m<sup>-1</sup>이었다.

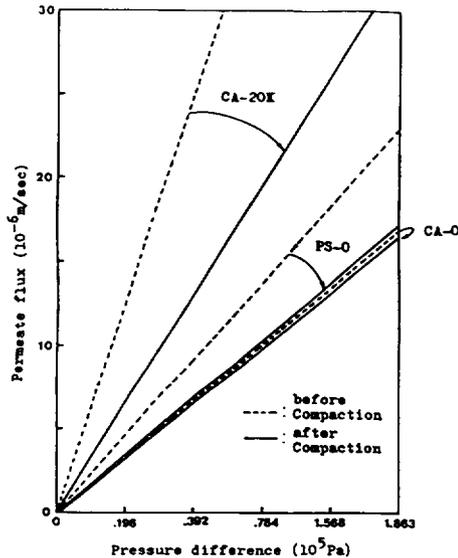


Fig. 4. Pure water flux of three type ultrafiltration membranes.

Table 3. Percent of compaction, membrane resistance and Dextran rejection coefficient of three type ultrafiltration membranes.

Membrane	Compaction Percent %	Membrane Resistance (after compaction) m <sup>-1</sup>	Rejection Coefficient (after compaction) Average
Sepa-0-CA	1.2	1.7609×10 <sup>13</sup>	0.90
Sepa-0-PS	35.4	1.7343×10 <sup>13</sup>	0.78
Sepa-20K-CA	47.8	0.8663×10 <sup>13</sup>	0.50

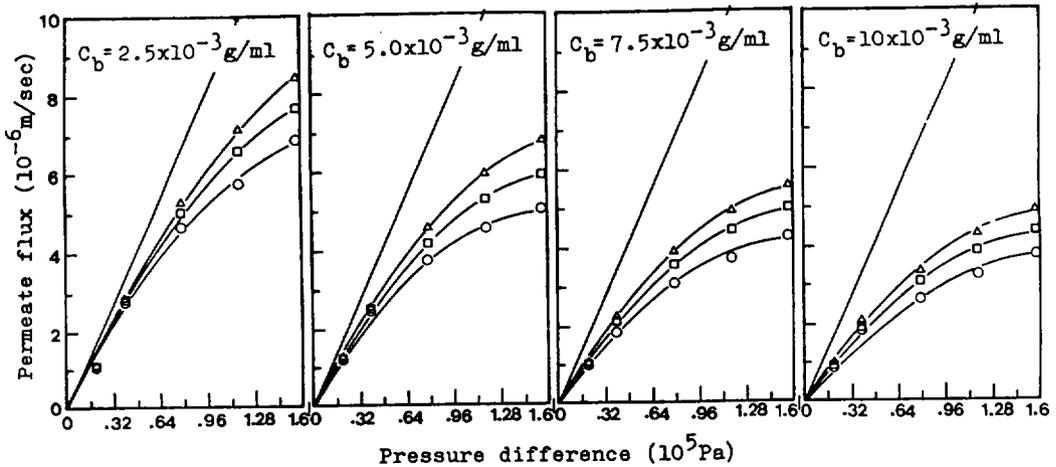


Fig. 5. Ultrafiltration permeate flux as a function of applied pressure difference, bulk concentration and axial velocity for Sepa-0-CA.  
 (axial velocities ○ : 0.0794, □ : 0.1361, △ : 0.1927m/sec)

## 2. 막투과 유속

추진력인 압력차, 막 축방향으로의 용액 유속 및 Dextran의 농도 변화에 따른 용매의 막투과 유속 변화를 Fig.5에 나타내었다.

이 결과 한외여과 막에 의한 Dextran 용액의 분리시 막 표면에서의 용질의 농도 분극 현상으로 막투과 유속은 감소하였으며, 막투과 유속의 감소 정도는 Dextran의 농도가 클수록, 막 축방향으로의 유속이 작을수록 크게 나타났다. 또한 추진력인 압력차의 증가에 따라 막투과 유속은 증가하나 증가 폭은 감소되었으며, Dextran의 농도가 높을수록 증가 폭은 더욱 감소하였다. 이는 압력차 증가에 따른 막 표면에서의 Dextran농도의 상승으로 삼투압 차의 증가 또는 경계층 저항의 증가 때문으로 설명될 수 있다.

## 3. 실험 결과의 해석

Fig.5에 나타낸 바와 같이 본 실험 조건 하에서는 막투과 유속이 압력차의 증가에 따라 일정하게 되는 한계 투과 유속에는 도달하지 못하여 막 표면에서의 Dextran의 겔층이 형성되지 않음을 알 수

있어 한외여과의 분리기구에 대한 기존의 이론적인 겔층모델의 적용은 불가능하며, 따라서 실험 결과의 해석에는 용질 배제율로 수정된 삼투압 모델 및 경계층 저항 모델의 3가지 모델식을 사용하였다.

이 결과 모델식에 의해 계산된 막 표면에서의 Dextran의 농도  $C_m$ 은 0.35g/ml보다 낮아 본 실험에 있어서 Dextran의 겔층은 형성되지 않음을 알 수 있었으며, 따라서 본 실험에 겔층 모델의 적용은 불가능함을 확인할 수 있었다.

### 1) 물질전달 계수

삼투압 모델(OPM) 및 경계층 저항 모델(BLRM)에 의한 실험결과 해석에는 Blatt가 제시한 관계식이 직접 사용되나 삼투압-경계층 모델(OPBLRM)에서는 물질전달 계수가 식(8)에 의해 계산된다.

삼투압 모델 및 경계층 저항 모델식의 적용에 있어서 Dextran용액의 각 농도 및 유속에서 식(8)에 의해 계산된 물질전달 계수의 평균 값과 Blatt식과를 비교하여 Fig.6에 나타내었다. 이 결과 Dextran의 농도가 높을 때는 Blatt식으로 계산된 결과가 식(8)에 의한 실험값보다 높게 나타났는 바, 이는 확산계수의 추정에 사용된 식이 용질

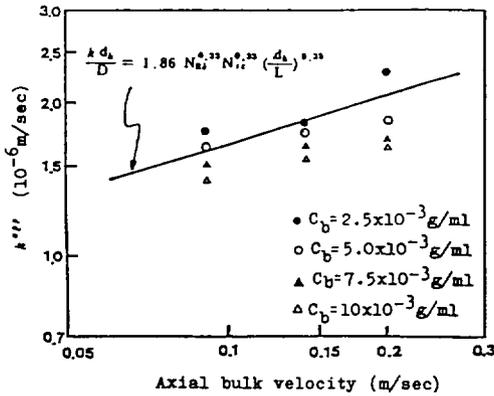


Fig. 6. Apparent mass transfer coefficient in osmotic pressure-boundary layer resistance model (OPBLRM).

농도변화에 따른 확산계수 추정의 형태가 아니기 때문에 사료된다.

2) 경계층 저항

3종류 막에 대한 실험결과로부터 식(16)에 의해 구한 경계층 저항의 실험값과 식(14)에 의해 계산된 경계층 저항 모델 및 삼투압-경계층 저항 모델에서의 경계층 저항의 이론값과를 비교하여 Fig. 7에 Dextran의 농도가  $2.5 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ 인 경우에 대해 나타내었다. 전체적으로 계산된 이론값이

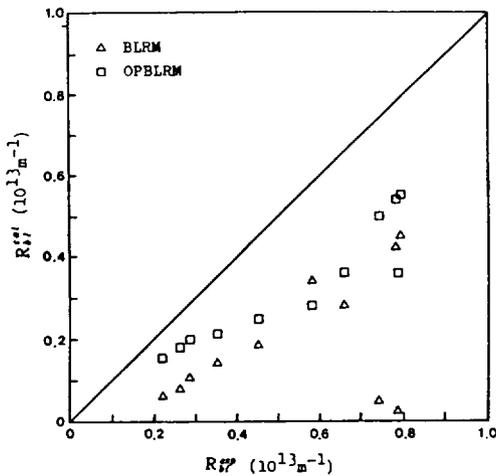


Fig. 7. Comparison of the calculated boundary layer resistance,  $R_{bl}^{cal}$  and experimented boundary layer resistance,  $R_{bl}^{exp}$  for Sepa-0-CA. ( $C_b = 2.5 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ )

실험값보다 낮게 나타났으며, 저 압력차 보다는 고 압력차 부분에서의 오차가 심하였고 막의 저항이 작을 수록 이론값과 실험값의 오차는 증가하였다.

또한 경계층 저항 모델에 의한 이론값보다는 삼투압-경계층 저항모델에 의한 결과가 보다 실험값과 일치하고 있다. 이는 경계층 저항의 계산시 물질전달 계수  $k$ 값이 필요한데 Fig. 6에 나타낸 바와 같이  $k$ 값 추산의 오차에 기인한 것으로 사료된다. 특히 경계층 저항 모델의 경우가 오차가 심한 것은 물질전달 계수  $k$ 값이 높게 추산되는 Blatt식이 사용되었기 때문이다.

3) 막투과 유속

Sepa-0-CA 막에서 3가지 모델식에 의해 계산된 막투과 유속  $J_v^{cal}$ 와 실험값  $J_v^{exp}$ 를 비교하여, Dextran의 농도에 따라 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다.

전체적으로 이론식에 의한 계산값이 실험값보다 높게 나타났으며 Dextran의 농도가 높을수록, 고압력차일수록 오차가 심하였다. 이 이유는 Dextran 물성에 대한 기본자료식들의 부정확성에 기인한 물질전달 계수  $k$  및 경계층 저항  $R_{bl}$ 의 정

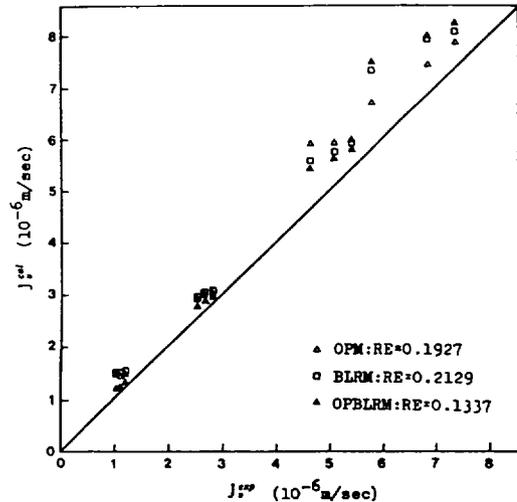


Fig. 8. Comparison of the calculated permeate flux,  $J_v^{cal}$  and experimented permeate flux,  $J_v^{exp}$  for Sepa-0-CA. ( $C_b = 2.5 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ )

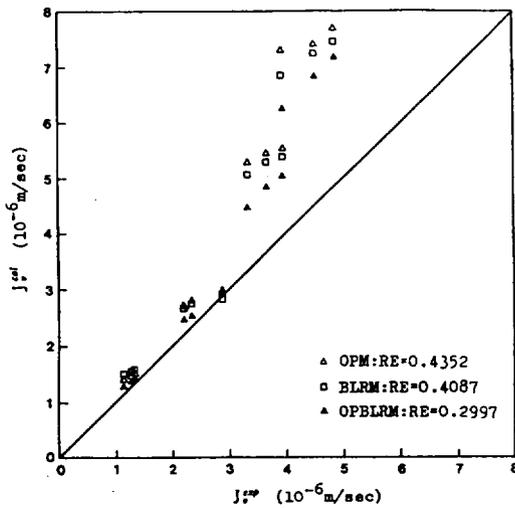


Fig. 9. Comparison of the calculated permeate flux,  $J_v^{cal}$  and experimented permeate flux,  $J_v^{exp}$  for Sepa-0-CA. ( $C_b = 7.5 \times 10^{-3}$  g/ml)

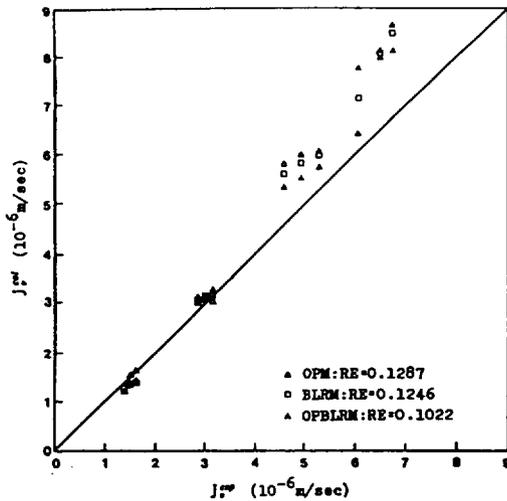


Fig. 10. Comparison of the calculated permeate flux,  $J_v^{cal}$  and experimented permeate flux,  $J_v^{exp}$  for Sepa-0-PS. ( $C_b = 2.5 \times 10^{-3}$  g/ml)

확한 추산의 불가능 때문에 사료된다. 특히 삼투압-경계층 저항 모델보다는 삼투압 모델, 경계층 저항 모델에 의해 계산된 이론값의 오차가 심하였는 바 이는 위의 두 모델에서는 물질전달 계수 값이 실험값보다 크게 추산되는 Blatt의 식이

사용되기 때문이다.

또한 Fig.10 및 Fig.11에 나타낸 바와 같이 막 저항이 작을수록 실험값과 이론값의 오차가 더 크게 났으며, 이 역시 Dextran 물성에 대한 기본자료식들의 부정확성에 기인하는 것으로 설명될 수 있다.

실험 결과와 모델식들과의 비교결과 배제율 R로서 수정된 기존의 3가지 모델 식에 의한 한의여과에서의 농도분극 현상의 해석 가능성이 확인되었으나, 용질 배제율로서 수정된 기존의 이론식들에 의한 한의여과에서의 농도분극의 해석, 특히 막투과 유속의 감소를 정확히 예측하기 위해서는 고분자인 Dextran 용액에 대한 정확한 물성자료들이 요구되며 따라서 고분자 물성에 대한 깊이 있는 연구가 필요하다.

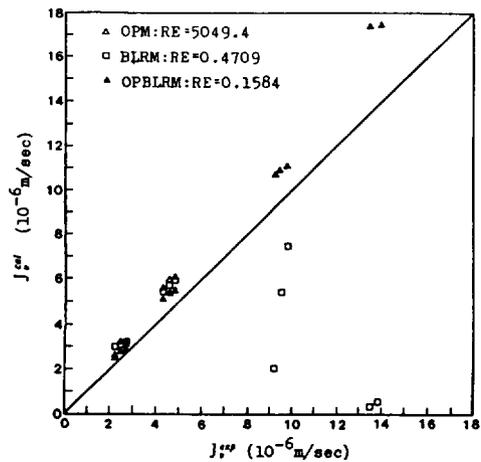


Fig. 11. Comparison of the calculated permeate flux,  $J_v^{cal}$  and experimented permeate flux,  $J_v^{exp}$  for Sepa-20K-CA. ( $C_b = 2.5 \times 10^{-3}$  g/ml)

### 적 요

막 저항이 서로 다른 Sepa-0-CA, Sepa-0-PS 및 Sepa-20K-CA막에 의한 Dextran 용액의 한의여과 실험을 행하고, 그 결과물 용질 배제율 R로서 수정된 삼투압 모델, 경계층 저항 모델 및 삼투압-경계층 저항 모델의 세가지 이론식을 제시,

비교하였다.

이 결과 막투과 유속은 Dextran 농도가 높을수록, 도입 유속이 낮을수록 낮아졌으며, 압력차의 증가에 따른 막투과 유속의 증가 폭이 감소하여 한외여과의 농도 분극 현상을 확인할 수 있었다.

또한 한외여과에서의 농도 분극 현상 및 막투과 유속 추산에 있어서, 용질 배제율로서 수정된 삼투압 모델, 경제층 저항 모델 및 삼투압-경제층

저항 모델의 이용 가능성이 확인되었으며, Dextran의 농도가  $2.5 \times 10^{-4} \text{g/ml}$ 의 경우 Sepa-0-CA 막에 있어서 삼투압 모델, 경제층 저항 모델 및 삼투압-경제층 저항 모델에 의한 상대 오차는 각각 0.1927, 0.2129, 0.1337로 나타나 삼투압-경제층 저항 모델이 한외여과에서의 막투과 유속의 계산에 더 타당하였다.

## 참 고 문 헌

- Blatt, W. F., A. David, A. S. Michaels and L. Nelson, 1970. Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration, Plenum Press.
- Fiechter, A., 1983. Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology, Springer-Verlag
- Goldsmith, R. L., 1971. Macromolecular Ultrafiltration with Microporous Membranes, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 10: 113~120
- Li, N. N., 1972. Recent Developments in Separation Science, CRC
- Wijmans, J. G., S. Nakao and C. A. Smolders, 1984. Flux Limitation in Ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 20: 115~124
- Wijmans, J. G., S. Nakao, J. W. A. Vandenberg, F. R. Troelstra and C. A. Smolders, 1985. Hydrodynamic Resistance of Concentration Polarization Boundary Layers in Ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 22: 117~135.
- Williams, J. W., 1972. Ultracentrifugation of Macromolecules, Academic Press