

## 한외여과 투과속도에 대한 유분 점도의 영향

노용우 · 김화용 · 박원희

한국과학기술연구원 화학공학부  
(1989년 3월 30일 접수, 1989년 6월 14일 채택)

### Effect of Oil Viscosity on Ultrafiltration Flux

Yong-Woo Rho, Hwayong Kim, and Won-Hee Park

Division of Chemical Engineering, KIST

(Received 30 March 1989; accepted 14 June 1989)

#### 요 약

막분리공정의 투과속도에 대한 유분 점도의 영향을 회분식 교반투과장치를 이용하여 실험하였다. 여기에 사용된 막으로는 덴마크 DDS사의 FS-81PP와 FSM-2.0PP를 사용하였으며 시료로는 윤활기유를 사용하였다. 투과속도의 역수( $1/Jv$ )와 유분의 동점도( $\nu$ ) 사이에는  $1/Jv = A\nu + B$  관계로 나타낼 수 있으며 여기서 A와 B는 주어진 조건, 즉 작동 압력과 교반속도가 정해지면 막의 특성을 나타내는 상수가 된다. 또 유분의 동점도는 온도의 함수이므로 온도의 영향을 유분 점도의 변화로 해석할 수 있다.

**Abstract**— The effect of oil viscosity on flux in membrane separation process was studied in the stirred batch cell. Membranes used in our experiment were FS-81PP and FSM-2.0PP from Denmark DDS Co. and test solutions were the mixtures of base lube oils. It was found that the relationship between the inverse flux( $1/Jv$ ) and the kinematic viscosity of oil( $\nu$ ) can be shown as  $1/Jv = A\nu + B$  where A and B are the characteristic parameters of the membrane under given operation conditions. It was also found that the effect of temperature can be interpreted as the change in oil viscosity.

#### 1. 서 론

막분리공정은 장치 및 공정이 간단하고 특정 물질의 분리를 단시간에 효율적으로 행할 수 있는 공정으로서 최근에 들어 다공성막의 재료 및 막모듈(membrane module)이 혁신적으로 개발되면서 첨단 분리기술로 인식되어 해수의 담수화, 경수의 연화, 유기물질의 분리 및 농축, 폐수처리, 기체분리 등 여러 분야에 응용되고 있다. 합성막을 이용한 분리 기법의 하나인 한외여과(ultrafiltration) 조작도 이미 오래 전부터 그 원리가 알려져 왔으나, 이들 분리 기법이 실제 응용에 이용되기 시작한 것은 우수한 막재료 및 막모듈이 개발된 최근의 일로서 현재 그 응용분야가 급속히 확대되어 가

고 있다. 그러나 기존의 분리공정은 수용성계(aqueous system)가 주류를 이루며 비수용성계(nonaqueous system)인 석유제품의 분리, 즉 원유의 정제, 용매추출, 폐유 중 윤활기유 회수 등 그 응용분야가 개발되고 있지만, 비수용성계에서 막의 성능을 잃지 않는 고분자 막의 개발과 비수용성계에 적용할 분리기론이 정립되어 있지 않은 상태이다. 이에 석유제품인 윤활기유를 사용하여 고분자 막의 투과실험을 수행 분석하여 정량적인 해석을 하고자 한다.

#### 2. 이 론

한외여과에서 순수용매의 투과속도보다 용질이 섞인

용액의 투과속도가 감소하는 이유는 여러 가지 저항 때문인 것으로 여겨진다. 투과속도 감소를 설명할 수 있는 현상으로는 삼투압에 의해 추진력인 압력차의 감소, 경계면에서의 농도분극 저항, 겔층의 저항, 막 기공의 plugging에 의한 막저항의 증가, 흡착층에 의한 저항 등 여러 가지가 복합적으로 관여하고 있다. 이런 현상을 고려하여 지금까지 나온 모델로는 격막이론(film theory)에 근거한 Michaels[1], Porter[2] 등의 겔층 모델(gel layer theory)이 최초이다. 이 모델은 압력차에 관계없이 막투과속도가 일정해지는 한계투과속도 상태에서만 적용이 가능하여 막의 흡착성이 강해 겔층 형성 및 한계투과속도에 쉽게 도달하는 단백질용액에 있어서 한외여과 실험자료를 해석하는 데 주로 이용되어 왔다. 겔층 형성이 없어도 한계투과속도 이하의 막투과속도를 나타내는 고분자용액의 한외여과에 적용될 수 있는 모델로서는 막표면에 형성된 고농도 용액층의 삼투압의 영향을 고려한 Goldsmith[3], Kozinski와 Lightfoot[4]의 삼투압 모델(osmotic pressure model)과 농도분극층을 막투과에 대한 또 다른 저항으로 간주한 Wijmans 등[5]과 Nakao 등[6]의 경계층 저항모델(boundary layer resistance model)이 있다. 그러나 비수용액제인 석유제품의 경우 용질과 용매의 구분이 어렵고 여러 가지 물질이 복합적으로 함유되어 있기 때문에 어느 한 저항에 대해서만 투과속도가 지배 받는다고 생각하기 어렵다. Fig.1에서 볼 수 있듯이 투과속도와 여러 가지 작동인자들 사이의 관계를 보면 여러 저항이 관여하는 것을 알 수 있다.

저항이 직렬로 연결되어 있는 저항 모델을 일반적으로 나타내면 다음과 같다.

$$J_v = \frac{\Delta P}{\sum_{k=1}^n R_k} \quad (1)$$

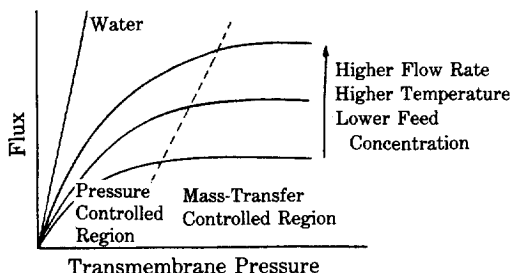


Fig. 1. Generalized correlation between operating parameters and flux, indicating the areas pressure control and mass transfer control [7].

여기서  $J_v$ 는 투과속도이고  $\Delta P$ 는 압력차가 되며  $\Sigma R_k$ 는 용액의 막투과시 생기는 모든 종류의 저항의 합이다. 여기서 비수용액제인 석유제품의 경우 용질과 용매의 구분이 어렵고 제품의 성질을 동점도로 표시하므로 이 식을 적용하기 위해 압력에 기인하여 생기는 저항을  $R_p$ , 용액의 점도에 기인하여 생기는 저항을  $R_v$ 라 두고 각각 압력과 동점도에 비례한다고 가정하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R_p = \phi_p \cdot \Delta P \quad (2)$$

$$R_v = \phi_v \cdot \nu \quad (3)$$

(2)식과 (3)식을 (1)식에 대입하면

$$J_v = \frac{\Delta P}{\phi_p \cdot \Delta P + \phi_v \cdot \nu + R_o} \quad (4)$$

이 된다. 여기서  $R_o$ 는 압력과 점도에 무관한 모든 저항의 합으로서  $R_o = \Sigma R_k - R_p - R_v$ 가 된다. (4)식을 역수를 취하여 다시 쓰면 다음과 같다.

$$1/J_v = (\phi_v/\Delta P) \cdot \nu + (\phi_p + R_o/\Delta P) \quad (5)$$

$$1/J_v = A \cdot \nu + B \quad (6)$$

여기서  $A = \phi_v/\Delta P$ ,  $B = \phi_p + R_o/\Delta P$ 가 된다.

(6)식은 투과속도의 역수( $1/J_v$ )와 동점도( $\nu$ ) 사이의 관계가 1차식으로 된다는 것을 알 수 있으며 주어진 조건, 즉 작동압력과 교반속도를 고정시키고 온도변화는 점도에 영향을 주어 점도변화로 나타내어 지므로 A, B의 값은 투과 유분의 점도에 관계없는 막 고유의 성질을 나타내게 된다.

### 3. 실험

본 실험에 사용한 고분자 막으로는 덴마크 DDS(De Danske Sukkerfarikker)사의 FS-81PP와 FSM-2.0PP로서 중요한 성질을 Table 1에 나타내었다.

여기서 물 투과속도는 FS-81PP막은 온도 20°C, 압력 4 bar, FSM-2.0PP막은 온도 20°C, 압력 1 bar에서의 수치이며 각각 순수한 물을 사용하였고, 1시간 동안 동작 후 취한 값이다. 실험에 사용한 비수용액제의

Table 1. Characteristics of membranes

Membrane	Approx. Cut-off Value MW	Water flux 1/m <sup>2</sup> hr	Material
FS-81PP	6,000	200-500	Fluoropolymer
FSM-2.0PP	2 μm*	> 500	Fluoropolymer

\* membrane pore size

**Table 2. Base lube oil properties of Ssang Yong co.**

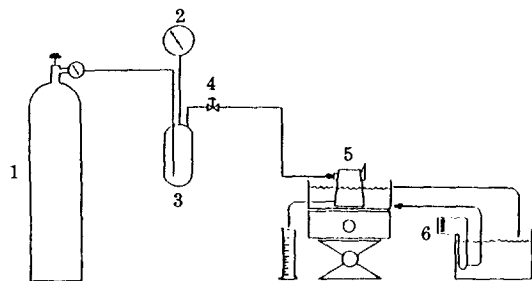
Test Items	Method (ASTM)	P-31	P-96	P-480
Viscosity (cst)	D 445			
40°C		29.76	95.64	466.7
100°C		5.139	10.94	31.64
Viscosity Index (min)	D 2270	100	98	98

**Table 3. Kinematic viscosity of test lube oil at 40°C and 100°C and viscosity index**

	A	B	C	D	E	F
40°C Viscosity	29.73	95.93	184.35	276.56	392.50	466.70
100°C Viscosity	5.17	10.90	16.97	22.64	28.58	31.64
Viscosity Index	102	97	97		100	98

unit of kinematic viscosity: cst

시료로는 쌍용정유(주)에서 생산되는 윤활기유인 데 보통 윤활기유의 경우 그 성상을 40°C, 100°C의 동점도와 이 두 동점도로부터 온도의존성 여부를 알 수 있는 점도지수로 표시하므로(ASTM D2270-79) 이 윤활기유의 동점도 및 점도지수를 Table 2에 나타내었다. 이 세 가지 종류의 점도를 가진 윤활기유를 가지고 ASTM D341-77의 혼합 방법에 의거 본 실험에 사용할 6가지의 시료를 만들었는데 40°C, 100°C일 때 각각의 동점도와 점도지수를 Table 3에 나타내었으며 각각 시료의 동점도는 ASTM D445에 의거 캐논-펜스케 점도계로 측정하였으며 점도지수는 ASTM D2270-79에 의거 계산하였다. 한외여과 장치로는 Amicon 사의 Stirred cell 모델 8050을 사용하였는데

**Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.**

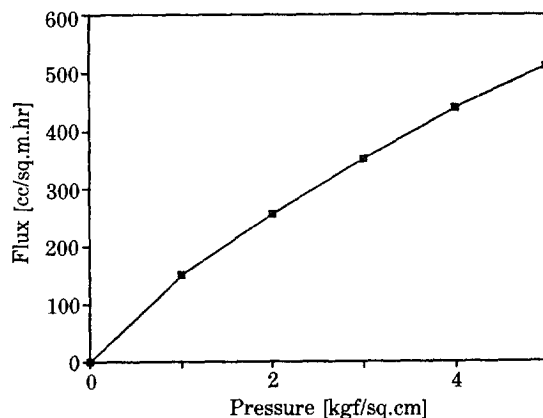
- |                       |                               |
|-----------------------|-------------------------------|
| 1. N <sub>2</sub> gas | 5. Amicon cell                |
| 2. Pressure gauge     | 6. Temperature control heater |
| 3. Pressure holder    |                               |
| 4. Valve              |                               |

그 용적은 50 ml 이고 막의 유효면적은 13.4 cm<sup>2</sup>이다. 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

실험범위로는 압력은 약 1기압에서 5기압, 교반속도는 약 50 rpm에서 230 rpm, 온도는 30°C에서 60°C 사이에서 행하였다. 각 실험 수치를 비교하기 위해 각 용액의 투과실험마다 새로운 막을 사용하였으며 정상상태에서 실험 자료를 얻기 위해 장치 후 3시간 정도를 기다린 후 20시간 정도의 실험을 행하여 투과속도 값을 얻었다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

석유제품인 윤활기유를 사용하여 실험한 결과를 보면 Fig. 3은 압력차에 따른 투과속도 Jv의 변화를 보여주는 한 예로서 압력차가 증가할수록 투과속도가 증가하며 시료 C를 가지고 40°C, 150 rpm의 조건에서 FS-81PP 막의 투과속도를 측정하면 투과속도는 주어진 압력범위, 즉 5기압 정도까지는 압력에 의존함을 알 수 있었다. 따라서 약 5기압까지는 압력에 따른 저항을 고려해야 함을 알 수 있다. Fig. 4는 교반속도에 따른 투과속도의 변화를 나타내 주는 그림으로서 교반속도가 100 rpm 이상에서부터 230 rpm의 범위에서는 교반속도의 영향이 거의 없음을 알 수 있다. Fig. 5는 온도에 따른 투과속도의 변화를 나타내는 것으로 온도가 증가함에 따라 투과속도도 증가하는 당연한 결과를 알 수 있다. 석유제품의 경우 온도에 따른 동점도의 변화를 ASTM D341-77에 의거 계산할 수 있는데 Fig. 6에서

**Fig. 3. Plot of flux vs. operating pressure with FS-81 PP membrane and test sample C. The operation conditions are 150 rpm stirring speed and 40°C temperature.**

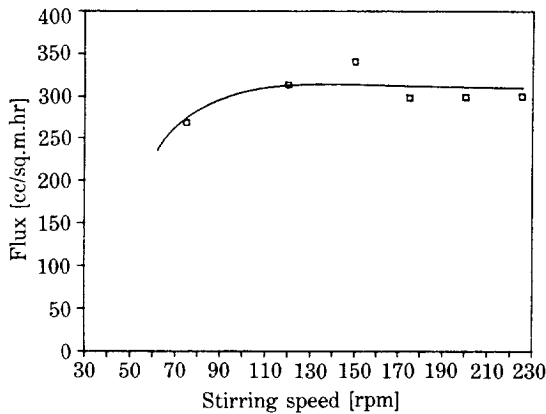


Fig. 4. Plot of flux vs. stirring speed with FS-81 PP membrane and test sample C. The operation conditions are 3 kg/cm<sup>2</sup> pressure and 40°C temperature.

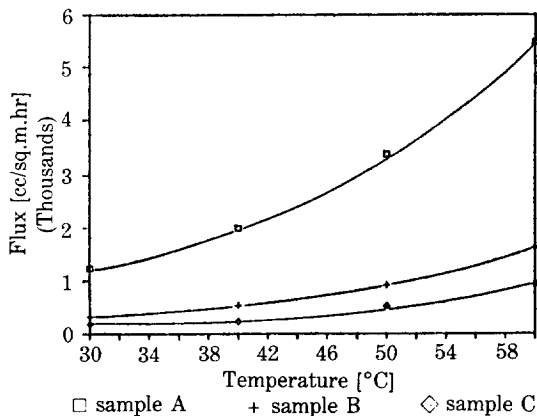


Fig. 5. Plot of flux vs. operating temperature with FS-81 PP membrane and test sample A, B, C. The operation conditions are 3 kg/cm<sup>2</sup> pressure and 150 rpm stirring speed.

계산된 값과 실험값을 나타내었으며 잘 일치됨을 알 수 있다. 이상의 실험결과로부터 교반속도는 150 rpm, 압력은 3기압으로 고정시키고 (6)식의 A, B 값을 구하였다. 먼저 Fig. 7에는 투과속도와 동점도 관계를 나타낸 것으로 이 그림으로부터 투과속도의 역수와 동점도 사이의 관계를 그려보면 Fig. 8에서와 같이 직선관계가 얻어짐으로서 (6)식의 관계가 만족함을 알 수 있었고 이 자료로부터 1차 회귀분석에 의해 A, B 값을 98%의 정확도로 계산하면 FS-81PP의 경우 A 값은  $0.2512 \times 10^{-4}$ , B 값은  $-0.4711 \times 10^{-3}$ , FSM-2.0PP의 경우 A 값은  $0.3221 \times 10^{-5}$ , B 값은  $0.5259 \times 10^{-4}$ 을 각각 얻을

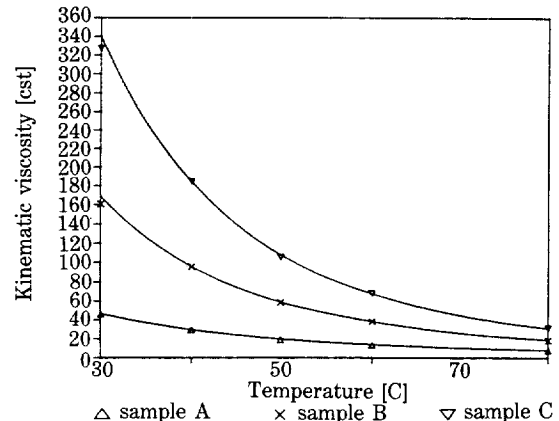


Fig. 6. The relation between kinematic viscosity and temperature with test sample A, B, C by using ASTM D341-77 method. —: calculated values symbol: experimental data.

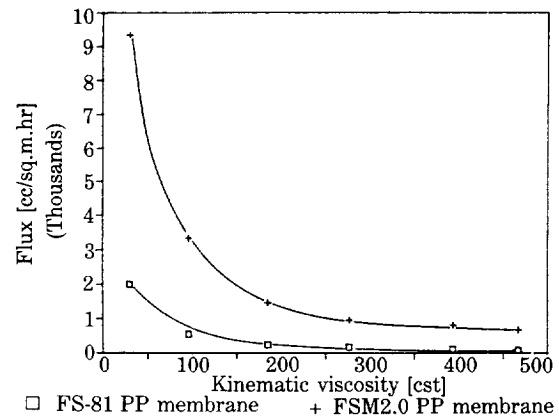


Fig. 7. Plot of flux vs. kinematic viscosity with FS-81 PP and FSM-2.0 PP membrane. The operation conditions are 3 kg/cm<sup>2</sup> pressure, 40°C temperature and 150 rpm stirring speed.

수 있었다. 여기서 FS-81PP막의 경우 절편값이 음의 값을 갖는 데 이것은 직선관계로 회귀분석한 나타난 것으로 저점도 영역에서는 직선관계가 성립하지 않음을 알 수 있다. Fig. 9에는 구해진 A, B 값을 사용하여 투과속도와 동점도 사이의 관계를 나타내었는데 실선은 계산된 값이며 기호는 실험치를 나타낸 값이다. 여기서 실험값은 6개의 시료를 40°C에서 실험한 것과 온도를 30°C, 50°C, 60°C로 변화시켜서 투과실험을 행하여 얻은 것으로 계산값과 실험값이 잘 일치됨을 알 수 있었다. 따라서 석유제품의 경우 온도의 영향이 곧 바로 동점도로 표현되므로 온도 또는 동점도 중에서 하

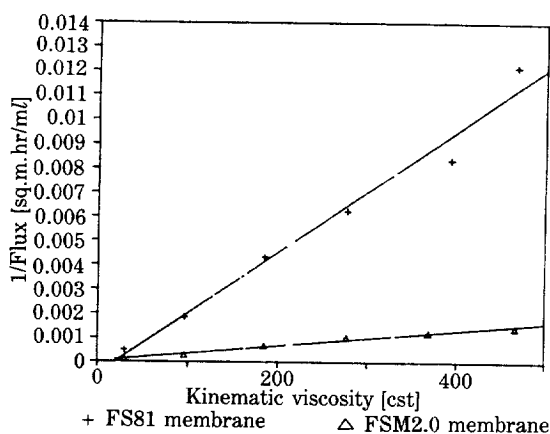


Fig. 8. Plot of reciprocal flux vs. kinematic viscosity with FS-81 PP, FSM-2.0 PP membrane. The operating conditions are 3 kg/cm<sup>2</sup> pressure, 40°C temperature and 150 rpm stirring speed.

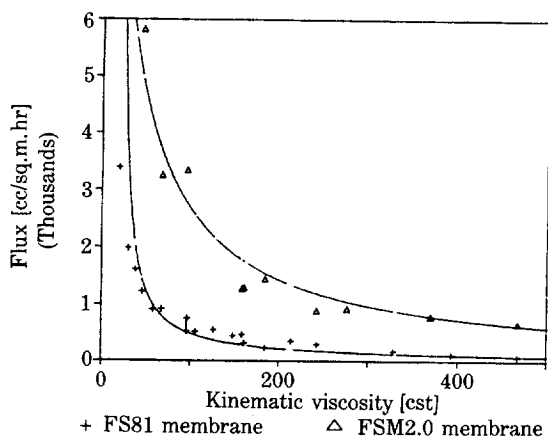


Fig. 9. Plot of flux vs. kinematic viscosity with FS-81 PP and FSM-2.0 PP membrane. The operation conditions are 3 kg/cm<sup>2</sup> pressure and 150 rpm stirring speed. —: calculated values symbol: experimental data.

나만으론 자료를 분석할 수 있으므로 동점도가 투과속도의 분석에 중요한 인자가 됨을 알 수 있다. 그러므로 주어진 조업조건, 즉 교반속도와 압력을 상수로 처리하고 온도의 변화는 점도에 영향을 주어 점도변화로 나타내어 지므로 (Fig. 6) (6)식의 A, B 값은 석유제품의 투과속도를 나타내는 중요한 인자가 되어 조업조건이 결정되면 유분의 점도에 관계없는 고분자 막 고유의 값으로 사용될 수 있다.

## 5. 결 론

석유제품인 윤활기유를 사용하여 투과실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 비수용액계 (nonaqueous system) 투과속도의 역수와 동점도와의 관계는 주어진 조건에서 다음식과 같이 선형적으로 나타낼 수 있고 여기서 A, B 값은 투과유분의 점도와 관계없는 고분자 막 고유의 특성값에 해당된다.

$$1/J_v = A \cdot \nu + B$$

2. 시료로서 윤활기유를 채택하여 압력 3기압 교반속도 150 rpm 으로 하여 실험한 결과 FS-81PP 막의 A 값은  $0.2512 \times 10^{-4}$ , B 값은  $-0.4711 \times 10^{-3}$  FSM-2.0PP 막의 A 값은  $0.3221 \times 10^{-5}$ , B 값은  $0.5259 \times 10^{-4}$  을 각각 얻을 수 있었다.

3. 윤활기유의 경우 동점도는 온도의 함수이므로 온도의 영향은 유분 점도의 변화로 해석할 수 있다.

## NOMENCLATURE

- A : characteristic parameter of membrane
- B : characteristic parameter of membrane
- $J_v$  : flux of base lube oil [ml/m<sup>2</sup> hr]
- $\Delta P$  : pressure difference [kg/cm<sup>2</sup>]
- $R_k$  : total resistance
- $R_o$  : total resistance except  $R_p$  and  $R_k$
- $R_p$  : resistance due to pressure
- $R_v$  : resistance due to kinematic viscosity

## Greek Letters

- $\nu$  : kinematic viscosity [cst]
- $\phi_p$  : proportional constant from eq. 2
- $\phi_v$  : proportional constant from eq. 3

## REFERENCES

1. Michaels, A.S.: *Chem. Eng. Progr.*, **64**(12), 31 (1968).
2. Porter, M.C.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **11**(3), 234 (1972).
3. Goldsmith, R.L.: *Ind. Eng. Chem. Funda.*, **10**(1), 113(1971).
4. Kozinski, A.A. and Lightfoot, E.N.: *AIChE J.*, **18**(5), 1030 (1972).
5. Wijmans, J.G., Nakao, S., Van Den Berg, J.W.A., Torenstra, F.R., and Smolders, C.A.: *J. Membrane Sci.*, **22**, 117 (1985).
6. Nakao, S., Wijmans, J.G., and Smolders, C.A.: *J. Membrane Sci.*, **26**, 165 (1986).
7. Cheryan, M.: "Ultrafiltration Handbook", Technomic Publishing Co., Lancaster, Pennsylvania (1986).