

## 한외여과에서 농도분극층의 물질전달 특성 해석[I]

### —삼투압 모델과 경계층저항 모델의 비교—

염경호 · 김우식\*

충북대학교 공과대학 공업화학과

\*연세대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 2월 17일 접수, 1993년 9월 6일 채택)

## Analysis of Mass Transfer Characteristics in Concentration Polarization Layer of Ultrafiltration[I]

### —Comparison of Osmotic Pressure Model and Boundary Layer Resistance Model—

Kyung-Ho Youm and Woo-Sik Kim\*

Dept. of Industrial Chem. Eng., College of Eng., Chungbuk National Univ., Cheongju 360-763, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

(Received 17 February 1993; accepted 6 September 1993)

## 요 약

막표면에 형성된 농도분극층내 거대분자 용액의 거동 상태를 중심으로 삼투압 모델과 경계층저항 모델을 비교·고찰하여, 두 모델의 적용 가능한 한외여과 영역을 제시하였다. 모델의 비교를 위해 polysulfone 막(분획분자량: 3,000)을 이용해 막의 분획분자량과 유사한 분자량을 갖는 PEG( $M_w=4,010$ ) 용액과 큰 분자량을 갖는 dextran( $M_w=70,000$ ) 용액의 한외여과 실험을 수행하여 막투과량과 용질 배제도를 측정하였다. 이 결과 삼투압 모델은 막의 분획분자량과 유사한 분자량을 갖는 거대분자로부터 큰 분자량을 갖는 거대분자에 이르기까지 한외여과의 전체 영역에 대해 적용이 가능하였다. 그러나 경계층저항 모델은 농도분극율과 용질 배제도가 높아 농도분극층내 거대분자 용액이 semi-dilute 한 상태의 거동을 나타내는, 막의 분획분자량 보다 큰 분자량을 갖는 거대분자의 경우에만 적용이 가능하였다.

**Abstract**—On the basis of the macromolecular solution behavior in the concentration polarization layer formed on the membrane surface, the comparison of the osmotic pressure model and the boundary layer resistance model was investigated. The applicable ultrafiltration range was suggested to these two models respectively. The permeate flux and solute rejection during the ultrafiltration of macromolecular solutions such as PEG( $M_w=4,010$ , similar to the cut-off of membrane) and dextran( $M_w=70,000$ , higher than the cut-off of membrane) solutions were measured with polysulfone membranes(MWCO: 3,000). The osmotic pressure model was capable of predicting the complete ultrafiltration range obtained using low molecular weight (similar to the cut-off of membrane) and high molecular weight macromolecular solutions. Whereas the boundary layer resistance model was only capable of analyzing the ultrafiltration of high molecular weight macromolecular solution, i.e., dextran which represented high concentration polarization modulus and solute rejection, and formed the semi-dilute solution behavior in the concentration polarization layer.

## 1. 서 론

한외여과법을 산업적 분리공정에 응용하는데 있어서 최대의 문제점은 한외여과의 주 분리대상이 되는 거대분자 용액(macromolecular solution)들의 확산계수가 낮아 농도분극(concentration polarization) 현상이 일어난다는 점이다. 상업용 한외여과 plant에서 농도분극 현상이 일어나게 되면 막투과량이 조작시간에 따라 점차 감소하게 되며, 극단적으로는 추진력인 압력차를 증가시켜도 막투과량이 증가되지 않는 “한계 투과량(limiting flux)” 상태에 도달하게 된다. 일반적으로 이 한계 투과량은 순수 용매 투과량의 약 2-10% 정도 밖에 되지 않는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 한외여과 장치의 설계, 특히 소요 막면적의 정확한 결정을 위해서는 농도분극이 막투과량 감소에 미치는 영향을 정량적으로 해석할 필요가 있으며, 농도분극을 정량적으로 해석하기 위해서는 농도분극층의 물질수지식을 이용한다[2, 3]. 또한 이 농도분극층의 물질수지식을 이용하기 위해서는 농도분극층에서의 물질전달 계수값 또는 막과 용액 계면에서의 거대분자 농도(막표면 농도)값을 결정하여야 한다. 그러나, 이 값들을 결정하기 위해 적용할 수 있는 물질전달 계수 상관관계식 및 막투과량 모델이 현재까지 명확히 제시되어 있지 않다.

한외여과시 농도분극층에서의 물질전달 계수 상관관계식으로는 주로 열전달 해석에 사용되는 식들이 사용되고 있으나, 농도분극층내에서의 거대분자 용액의 확산계수와 밀도는 열전달계에서의 값들과는 상당한 차이를 갖고 있어, 이들 식들을 한외여과계에 그대로 적용하기에는 문제점이 있다[4, 5].

한외여과에서의 막투과량을 정량적으로 해석하기 위해 제시된 최초의 모델은 막과 용액 계면에 거대분자의 겔층이 형성된다는 가정하에서 유도된 겔층 모델(gel layer model)이다[2, 6]. 이 모델은 본질적으로 압력차에 따른 막투과량 변화의 전체 영역을 다룰 수는 없으며 단지 한계 투과량 상태에만 적용이 가능하여, 막의 흡착성이 강해 겔층 형성 및 한계 투과량 상태에 쉽게 도달하는 단백질 용액의 한외여과 실험자료를 해석하는데 주로 사용되어 왔다. 그러나 이 모델에 의해 추산된 막표면에서의 단백질의 겔층 농도는 실제의 겔형성 농도(약 600 kg/m<sup>3</sup>)와는 상당한 차이를 보이고 있어, 이 모델의 타당성에 대해 의문이 제기된 바 있다[7-9]. 겔층의 형성이 없어 한계 투과량 이하의 막투과량을 갖는 거대분자 용액의 한외여과에 적용할 수 있는 막투과량 모델로는 막표면에 형성된 고농도 용액층의 삼투압이 막투과량의 추진력인 압력차를 감소시키는 것으로 간주한 삼투압 모델(osmotic pressure model)[10,

11]과 농도분극층을 막투과량에 대한 저항으로 간주하는 경계층저항 모델(boundary layer resistance model)[12, 13]이 있으나, 이들 모델의 적용 가능영역을 제시한 연구는 현재까지 발표된 바 없다.

이에 본 논문에서는 거대분자 용액의 한외여과시 농도분극층의 물질전달 특성을 해석하기 위한 1단계 연구로서 막의 분획분자량과 유사한 분자량을 갖는 PEG(polyethylene glycol)와 분획분자량보다 큰 분자량을 갖는 dextran을 대상으로 한외여과 실험을 행하고, 막표면에 형성된 농도분극층내 거대분자 용액의 거동상태 개념으로서 삼투압 모델과 경계층저항 모델을 비교·고찰하여, 두 모델의 명확한 적용 가능영역을 제시하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 농도분극층의 물질수지와 농도분극을

정상상태의 십자흐름(cross flow) 한외여과계에서 농도분극층에서의 거대분자의 이동은 농도구배에 의한 막표면으로부터 bulk 용액으로의 확산이동과 bulk 용액으로부터 막표면으로의 대류이동이 존재하는 1차원 물질이동계가 되며, 이 경우 농도분극층내에서의 물질수지식은 아래와 같이 된다[2, 3].

$$J_e = k \ln \left( \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (1)$$

단,  $k = D_s / \delta$

식 (1)에서  $J_e$ 는 막투과량,  $C_b$ ,  $C_m$  및  $C_p$ 는 각각 bulk 용액, 막표면 및 투과액중의 거대분자 농도이며,  $k$ 는 물질전달 계수,  $\delta$ 는 농도분극층의 두께,  $D_s$ 는 거대분자의 확산계수이다.

막에 의한 용질배제도를 아래의 측정 배제도(observed rejection)  $R_o$ 와 실질 배제도(true rejection)  $R_t$ 의 두 가지로 정의하면[14],

$$R_o = 1 - (C_p / C_b) \quad (2)$$

$$R_t = 1 - (C_p / C_m) \quad (3)$$

막표면 농도와 bulk 용액의 농도와의 비인 농도분극률(concentration polarization modulus)  $M$ 은 식 (1)로부터 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} M &= \frac{C_m}{C_b} = R_o [\exp(J_e / k) - 1] + 1 \\ &= \frac{\exp(J_e / k)}{R_t + (1 - R_t) \exp(J_e / k)} \end{aligned} \quad (4)$$

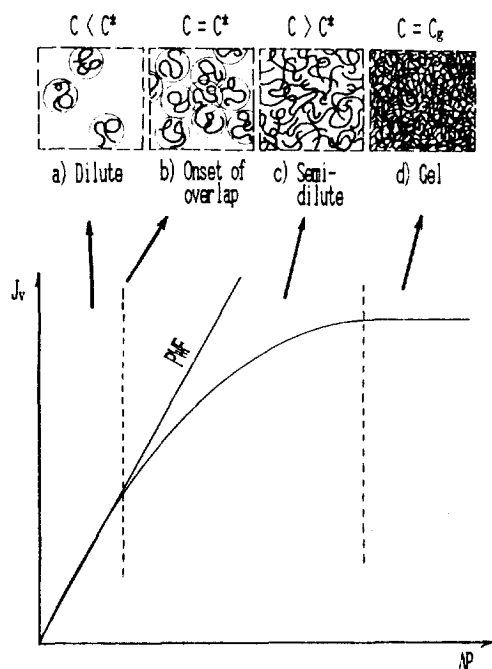


Fig. 1. Solution behaviors in concentration polarization layer and permeate flux as a function of pressure on ultrafiltration of macromolecular solution.

## 2-2. 막투과량 모델

거대분자 용액의 한외여과시 압력차 변화에 따른 막투과량 및 농도분극층에서의 거대분자 용액의 상태 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 추진력인 압력차가 증가함에 따라 농도분극층내의 거대분자 농도는 점차 증가하게 되며, 이 농도가 거대분자의 한계 엉킴농도(limiting overlap concentration)  $C^*$  이상이 되면 거대분자들은 상호간에 엉킴이 일어나 용매는 이 겹쳐진 거대분자 coil들의 사이를 통해 이동하게 된다[15, 16]. 이 때 한계 엉킴 농도  $C^*$ 는 거대분자 용액의 본성점도(intrinsic viscosity)  $[\eta]$ 와  $C^* = 1/[\eta]$ 인 관계를 갖는다[16]. 농도분극이 더 진행되어 농도분극층내의 거대분자 농도가 극단적으로 높아지면 거대분자들간의 엉킴이 심화되어 막표면에 “다공성 plug” 형상의 겹층이 형성된다[15, 17]. 압력차가 낮아 농도분극층내 거대분자의 농도가 희박한 경우(dilute solution) 막투과량은 순수 용매의 투과량과 거의 동일한 값을 갖게 되나, 압력차가 커져 농도분극층내의 농도가  $C^*$  이상(semi-dilute solution)이 되면 겹쳐진 거대분자 coil이 용매 이동에 대한 저항으로 작용하게 되어 막투과량은 급격히 감소하게 된다. 압력차가 더욱 커져 막표면에 거대분자의 겹층이 형성되면 막투과량은 한계 투과량 상태에 도달하게 된다.

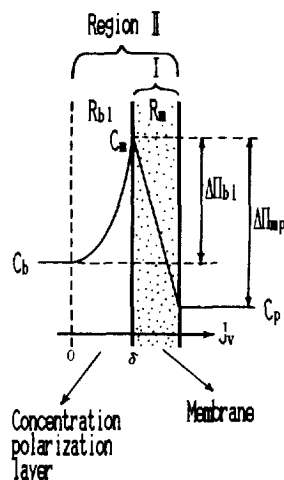


Fig. 2. Permeate flux resistance in ultrafiltration system.

막표면에 거대분자의 겹층 형성이 없다고 가정하면 농도분극층내에서의 압력 구배는 없고 단지 삼투압 구배만이 겹쳐진 거대분자 coil사이를 통한 용매 이동의 추진력으로 작용하게 되며[12, 18], 이 때의 막투과량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_v = \frac{P_s}{\eta_o} \frac{d\pi}{dx} \quad (5)$$

여기서,  $\eta_o$ 는 용매의 점도이며,  $P_s$ 는 겹쳐진 거대분자 coil을 통한 용매의 투과도(permeability)로서 거대분자의 침강계수(sedimentation coefficient)  $S$ 와 다음의 관계를 갖는다[19].

$$P_s = \frac{\eta_o S}{C(1 - v_s/v_o)} \quad (6)$$

단,  $C$ =concentration of macromolecular solution  
 $v_o, v_s$ =partial specific volume of solvent and macromolecule

식 (5)를 농도분극층 전체에 대해 적분하면,

$$J_v = \frac{\int_0^\infty d\pi}{\eta_o \int_0^\infty P_s^{-1} dx} = \frac{\Delta\pi_{b1}}{\eta_o R_{b1}} \quad (7)$$

$$\text{단, } R_{b1} = \int_0^\infty P_s^{-1} dx$$

여기서,  $\Delta\pi_{b1}$ 은 농도분극층내의 삼투압차,  $R_{b1}$ 은 용매 이동에 대한 농도분극층의 저항이다.

따라서 거대분자 용액의 한외여과시 막투과량에 대한

**Table 1. Characteristic properties of PEG and dextran macromolecules(at 35°C)**

Solutes	$M_w$	$M_n^a$	$[\eta] \times 10^3$ (m <sup>3</sup> /kg) <sup>b</sup>	$D_s \times 10^{11}$ (m <sup>2</sup> /s) <sup>c</sup>	$v_s \times 10^4$ (m <sup>3</sup> /kg) <sup>d</sup>
PEG	4,010	3,400	12.25	20.33	8.43
dextran	70,000	51,630	25.88	5.44	6.85

a.  $M_n$  measured by osmotic pressure experiment.

b.  $[\eta]$  calculated by  $[\eta] = 0.002 + 2.4 \times 10^{-5}(M_w)^{0.73}$  [20] for PEG, Senti[21] and Granath[22] data interpolation for dextran.

c.  $D_s$  was Hsieh[23] data for PEG, Frigon et al.[24] data for dextran.

d.  $v_s$  measured by density experiment.

저항으로는 막 자체의 저항  $R_m$ 과 농도분극층의 저항  $R_{b1}$ 이 존재하게 되며, Fig. 2의 영역 I과 II에 대해 아래와 같이 막 투과량을 나타낼 수 있다.

Fig. 2의 영역 I에 대해서는

$$J_e = \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi_{mp}}{\eta_0 R_m} \quad (8)$$

이 식 (8)이 삼투압 모델[10,11]이다. 여기서,  $\sigma$ 는 Staverman 반사계수(reflection coefficient)이며,  $\Delta \pi_{mp}$ 는 막 양단간의 삼투압차이다.

Fig. 2의 영역 II에 대해서는

$$J_e = \frac{\Delta P - [\sigma \Delta \pi_{mp} - \Delta \pi_{b1}]}{\eta_0 (R_m + R_{b1})} \quad (9)$$

일반적으로 거대분자 용액의 한외여과시  $\Delta P \gg (\sigma \Delta \pi_{mp} - \Delta \pi_{b1})$ 이므로 식 (9)는 아래 식 (10)의 경계층저항 모델[12, 13]로 나타낼 수 있다.

$$J_e = \frac{\Delta P}{\eta_0 (R_m + R_{b1})} \quad (10)$$

### 3. 실험

#### 3-1. 실험재료

한외여과 막으로는 미국 Osmonics 사의 polysulfone 막(분획 분자량: 3,000)을 사용하였으며, 실험대상으로는 수용성 선형고분자인 polyethylene glycol(PEG,  $M_w = 4,010$ , Union Carbide Co., USA)과 dextran( $M_w = 70,000$ , Fluka AG., Switzerland)을 사용하였다. 이 분리대상 거대분자들의 특성값을 Table 1에 나타내었다. 거대분자 용액의 제조에 사용된 순수로는 이온교환시킨 증류수를 사용하였다.

**Table 2. Density and viscosity data of PEG and dextran solutions as a function of concentration(at 35°C)**

C(kg/m <sup>3</sup> )	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )		$\eta$ (Pa·s) $\times 10^3$	
	PEG	dextran	PEG	dextran
40	1000.76	1006.86	1.041	1.583
80	1006.63	1020.13	1.530	3.121
120	1013.67	1032.77	2.242	5.696
160	1019.70	1044.94	3.040	9.892
200	1026.27	1057.88	4.226	16.658
240	1032.89	1070.89	6.342	23.675

**Table 3. Virial constants,  $A_i$ , and constants of sedimentation coefficient,  $K_i$ , of PEG and dextran solutions**

$A_i$ or $K_i$	PEG	dextran
$A_1 \times 10^{-2}$ [Pa·m <sup>3</sup> /kg]	7.53	0.496
$A_2$ [Pa·m <sup>6</sup> /kg <sup>2</sup> ]	7.25	0.736
$A_3 \times 10^2$ [Pa·m <sup>9</sup> /kg <sup>3</sup> ]	4.12	0.790
$K_1 \times 10^{-12}$ [1/s]	24.46	2.957
$K_2 \times 10^{-10}$ [m <sup>3</sup> /kg·s]	18.78	4.320
$K_3 \times 10^{-9}$ [m <sup>6</sup> /kg <sup>2</sup> ·s]	2.93	0.955

#### 3-2. PEG 및 dextran 용액의 물성

##### 3-2-1. 밀도 및 점도

Table 2에 PEG 및 dextran 용액의 농도변화에 따른 밀도와 점도를 나타내었다. 밀도는 pycnometer로 측정하였으며, 밀도 측정 결과로부터 구한 PEG 및 dextran의 부분 비체적(partial specific volume)  $v_s$ 는 각각  $8.43 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/kg,  $6.85 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/kg이었다. PEG와 dextran 수용액은 polydisperse한 특성을 갖는 Newton 유체[25, 26]이므로 점도는 Cannon-Fenske 모세관 점도계(minimum flow time 200s)를 사용하여 측정하였다.

##### 3-2-2. 삼투압

PEG와 dextran 용액의 농도변화에 따른 삼투압은 본 연구진이 측정하여 문헌[27]에 발표한 값을 사용하였으며, 농도변화에 따른 삼투압을 아래의 virial 식으로 나타내었다. Table 3에 PEG와 dextran 용액에 대한 virial 상수  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ 값을 나타내었다.

$$\pi = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 \quad (11)$$

##### 3-2-3. 침강계수

PEG와 dextran 용액의 농도변화에 따른 침강계수  $S$ 는 Table 2의 점도 실험결과로부터 다분산(polydisperse) 선형고분자 용액에 대해 Nyström과 Roots[28]가 제시한 아래의 식 (12)로서 계산하였으며, 이를 농도의 2차항으로서 다음의 식 (13)으로 나타내었다. Table 3에

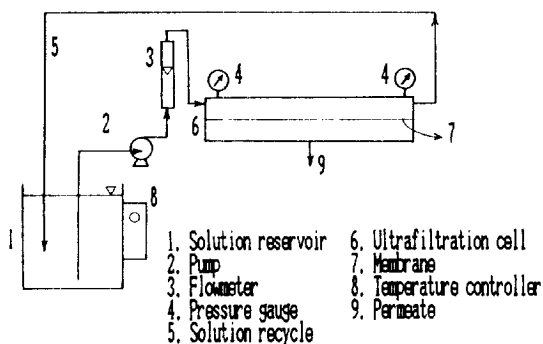


Fig. 3. Schematic diagram of ultrafiltration experimental system.

PEG와 dextran 용액에 대한 침강계수 상수  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  값을 나타내었다.

$$\frac{1}{S} = \frac{N_A f_0 (\eta/\eta_0)}{M_w (1 - v_s C) (1 - v_s/v_0)} \quad (12)$$

단,  $f_0 = \eta_0 (10 M_w [\eta])^{1/3} / 2.5 \times 10^8$

$$\frac{1}{S} = K_1 + K_2 C + K_3 C^2 \quad (13)$$

식 (12)에서  $N_A$ 는 Avogadro 수이며,  $f_0$ 는 무한 묽은 용액중 거대분자의 Stoke 항력계수이다.

### 3-3. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 한외여과 cell은 박층 유로를 갖는 십자흐름의 평판형으로서 유로의 높이가 0.34 cm, 유효 막면적이 32.67 cm<sup>2</sup>(길이 14.85 cm × 너비 2.2 cm)이 되게 perspex(polymerized methyl-methacrylate)로 제작하였으며, 용액 도입부 및 배출부에서의 전이흐름(transient flow)의 영향이 없도록 설계하였다. 실험장치의 구성도를 Fig. 3에 나타내었으며, 실험은 아래의 순서로 수행하였다.

(1) 순수한 용액 저장조에 넣고 막을 실험 최대 압력인 3.92 bar에서 약 24시간 동안 compaction시켜 안정된 막 투과량 상태를 확인한 후 압력차변화에 따른 순수 투과량을 측정한다.

(2) 농도를 알고 있는 PEG 또는 dextran 용액을 용액 저장조에 넣고 압력차변화에 따른(낮은 압력차부터 수행) 막투과량 및 투과액중의 농도를 측정한다.

(3) 다른 농도의 PEG 및 dextran 용액에 대해 (2)의 실험을 반복 수행(낮은 용액농도부터 수행)한다.

추진력인 압력차는 0.49, 0.98, 1.47, 1.96, 2.94, 3.92 bar의 6단계로 변화시켰으며, 도입용액의 농도는 3-15

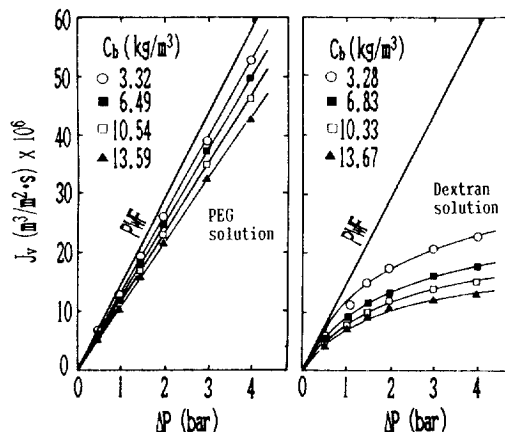


Fig. 4. Permeate flux as a function of pressure and feed concentration of PEG and dextran solutions.

kg/m<sup>3</sup>의 범위에 대해 실험하였다. 도입용액의 순환유속은 0.4 m/s(총류흐름, 농도분극층의 거대분자 농도기준으로 계산한  $N_{Re} = 550-2500$ )로 일정하게 유지시켰으며, 모든 실험은 35°C의 일정온도에서 수행하였다.

정상상태의 실험값을 얻기 위해 막투과량 및 투과액 농도는 실험 시작후 약 30분 이상이 경과된 뒤에 측정하였다. 실험도중 도입용액의 농도를 일정하게 유지시키기 위해 배출액을 용액 저장조로 순환시켰으며, 막투과액도 농도측정에 사용될 시료량(1 ml)을 제외하고는 모두 용액 저장조에 다시 넣어주었다. 도입용액 및 투과액중의 PEG 및 dextran 농도는 T.O.C.(model 525, O.I. Co., USA)로 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 막투과량 및 용질배제도

Polysulfone 한외여과막의 순수 투과량은 압력차에 따라 직선적으로 증가하였으며, 이 순수 투과량으로부터 구한 막저항  $R_m$ 은  $9.47 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  이었다.

PEG와 dextran 용액의 압력차와 도입용액 농도변화에 따른 막투과량  $J_v^{\text{exp}}$ 의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 막의 분획분자량과 유사한 분자량을 갖는 PEG 용액의 경우에는 농도분극이 그다지 심하게 일어나지 않아 막투과량의 감소가 크지 않았으나, 큰 분자량을 갖는 dextran 용액의 경우에는 막투과량이 순수 투과량보다 큰 폭으로 감소하여 농도분극이 심하게 일어남을 알 수 있다. 또한 두 용액 모두에 대해 도입용액농도가 증가할수록 막투과량의 감소정도가 증가하였다. 본 실험범위내에서 막투과량은 한계 투과량 상태에는 도달하지 않아 막표면에 거대분자의 젤층이 형성되지 않은

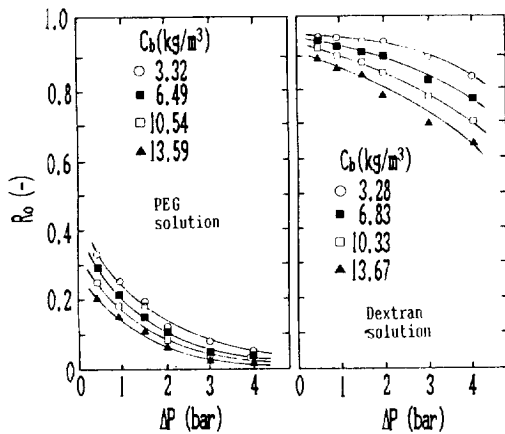


Fig. 5. Observed solute rejection as a function of pressure and feed concentration of PEG and dextran solutions.

것으로 간주하였다.

PEG와 dextran 용액의 압력차와 도입용액 농도변화에 따른 측정 배제도  $R_o$ 의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과 PEG 용액의 배제도는 0.35이하의 값을 나타

내었으며, dextran 용액은 0.65-0.95 범위의 값을 나타내었다. 또한 두 용액 모두에 대해 압력차가 증가할수록 배제도가 감소하였는 바, 이는 막투과량에 증가로 인한 세공내로의 전단율(shear rate)이 증가되어 유연 거대 분자(flexible macromolecule)인 PEG와 dextran의 형태변형이 유발되어 막세공을 통한 용질투과가 증가하였기 때문으로 사료된다[29, 30].

#### 4-2. 막표현 농도 계산

PEG 및 dextran 용액의 한외여과에 있어서 압력차와 도입용액 농도변화에 따른 막표면 농도  $C_m$ 은 측정된 막투과량  $J_v^{exp}$ 와 막저항  $R_m$ 으로부터 식 (10)에 의해  $R_{b1}^{exp}$ 을 계산한 후, 식 (7)과 삼투압 실험결과인 식 (11)을 사용하여 다음식에 의해 계산하였다.

$$\eta_{\omega v} J_v^{exp} R_{b1}^{exp} = A_1(C_m - C_b) + A_2(C_m^2 - C_b^2) + A_3(C_m^3 - C_b^3) \quad (14)$$

이 계산결과를 Table 4 및 5에 나타내었는 바, PEG 용액의 막표면 농도는 11-76 kg/m<sup>3</sup>의 범위이었으며, dextran 용액의 막표면 농도는 77-306 kg/m<sup>3</sup>의 범위이었다.

Table 4. Experimental and calculated ultrafiltration data of PEG solution

$C_b$	$\Delta P(\text{bar})$	$J_v^{exp} \times 10^6 (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$R_o(-)$	$C_m(\text{kg}/\text{m}^3)$	$R_t(-)$	$J_{v,op}^{cal} \times 10^6 (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$J_{u,b1}^{cal} \times 10^6 (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s})$
3.32	0.49	6.231	0.338	11.664	0.811	6.184	5.785
	0.98	12.515	0.261	18.553	0.868	12.596	11.846
	1.47	19.361	0.194	21.417	0.875	19.473	18.499
	1.96	25.846	0.139	26.165	0.891	26.037	24.818
	2.94	38.807	0.075	34.682	0.911	39.140	37.590
	3.92	52.648	0.057	38.315	0.918	53.044	51.363
6.49	0.49	5.514	0.290	19.064	0.758	5.424	4.727
	0.98	12.165	0.213	23.030	0.778	12.179	10.909
	1.47	18.289	0.155	29.558	0.815	18.431	16.635
	1.96	24.955	0.114	32.827	0.825	25.174	22.952
	2.94	37.257	0.057	43.307	0.859	37.685	34.716
	3.92	49.814	0.039	51.377	0.879	50.403	47.108
10.54	0.49	5.337	0.251	23.327	0.662	5.149	4.196
	0.98	11.252	0.182	30.894	0.721	11.252	9.336
	1.47	17.127	0.182	37.788	0.757	17.300	14.527
	1.96	22.821	0.091	44.730	0.786	23.158	19.663
	2.94	34.890	0.041	54.373	0.814	35.474	30.666
	3.92	46.088	0.026	65.479	0.843	46.938	41.474
13.59	0.49	5.052	0.205	27.318	0.605	4.847	3.608
	0.98	10.477	0.159	36.722	0.689	10.487	8.108
	1.47	15.901	0.109	44.880	0.730	16.134	12.653
	1.96	21.304	0.069	52.196	0.758	21.744	17.224
	2.94	32.279	0.030	64.309	0.795	33.051	26.844
	3.92	42.893	0.019	75.627	0.824	43.970	36.899

Table 5. Experimental and calculated ultrafiltration data of dextran solution

$C_b$	$\Delta P(\text{bar})$	$J_v^{exp} \times 10^6 (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$R_t(-)$	$C_m(\text{kg}/\text{m}^3)$	$R_t(-)$	$J_{v,op}^{cal} \times 10^6 (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$J_{v,b1}^{cal} \times 10^6 (\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s})$
3.28	0.49	5.923	0.948	77.013	0.998	5.899	6.042
	0.98	11.146	0.949	115.720	0.999	11.125	11.415
	1.47	15.020	0.937	152.140	0.999	15.003	15.421
	1.96	17.461	0.930	186.430	0.999	17.449	17.943
	2.94	20.858	0.883	239.500	0.998	20.860	21.373
	3.92	22.874	0.832	281.264	0.998	22.891	23.341
6.83	0.49	4.543	0.941	101.129	0.996	4.490	4.647
	0.98	8.821	0.920	139.553	0.996	8.773	9.008
	1.47	11.729	0.911	174.838	0.997	11.686	11.964
	1.96	13.640	0.896	205.884	0.997	13.604	13.884
	2.94	16.400	0.825	254.738	0.995	16.380	16.593
	3.92	17.886	0.776	294.280	0.995	17.883	18.004
10.33	0.49	4.161	0.923	106.871	0.993	4.076	4.224
	0.98	7.675	0.902	149.407	0.993	7.596	7.782
	1.47	10.137	0.880	184.366	0.993	10.065	10.252
	1.96	11.729	0.844	214.622	0.993	11.666	11.820
	2.94	13.958	0.762	262.501	0.991	13.916	13.963
	3.92	15.020	0.699	301.354	0.990	14.998	14.940
13.67	0.49	3.662	0.898	113.645	0.988	3.545	3.688
	0.98	6.783	0.866	156.485	0.988	6.674	6.818
	1.47	8.821	0.840	191.707	0.989	8.721	8.840
	1.96	10.254	0.779	221.012	0.986	10.167	10.217
	2.94	11.942	0.695	268.641	0.985	11.879	11.804
	3.92	13.109	0.641	305.942	0.984	13.067	12.890

#### 4-3. 막투과량 예측 및 삼투압 모델과 경계층저항 모델의 비교

##### 4-3-1. 삼투압 모델에 의한 막투과량 예측

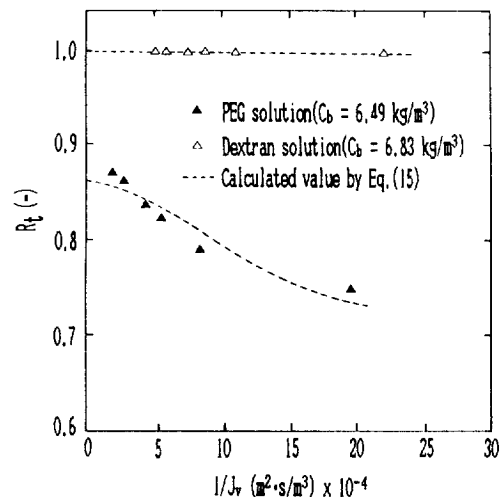
삼투압 모델인 식 (8)에 의해 막투과량을 예측하기 위해서는 막에 의한 PEG 및 dextran 거대분자의 반사 계수  $\sigma$  값을 결정해야 한다. 본 연구에서  $\sigma$  값은 비가역열역학에 근거하여 Spiegler와 Kedem[31]이 제시한 다음의 비선형 투과모델식을 사용하여 구하였다.

$$R_t = \sigma(1-F)/(1-\sigma F) \quad (15)$$

$$\text{단, } F = \exp\{-(1-\sigma) \cdot J_v/P_m\}$$

여기서  $P_m$ 은 막을 통한 거대분자의 투과도이다.

식 (15)의 두 parameter  $\sigma$ 와  $P_m$  값의 결정은 Marquardt[32]가 제시한 비선형 회귀분석법을 사용하여 구하였는 바, Table 4 및 5에 나타난 실험 배제도의 실험값과 식 (15)에 의한 계산값과의 오차 $[=R_t - \sigma(1-F)/(1-\sigma F)]$ 의 표준편차를 최소화하는  $\sigma$  및  $P_m$  값을 최종 결과값으로 하였다. PEG 및 dextran 거대분자 각각에 대한  $1/J_v$ 에 따른  $R_t$ 의 변화를 Fig. 6에 나타내었으며, 이 때  $1/J_v \rightarrow 0$ 이 될 때의  $R_t$ 값이 반사계수  $\sigma$ 에 해당된다. 식 (15)에 의해 결정된  $\sigma$ 와  $P_m$  값을 PEG

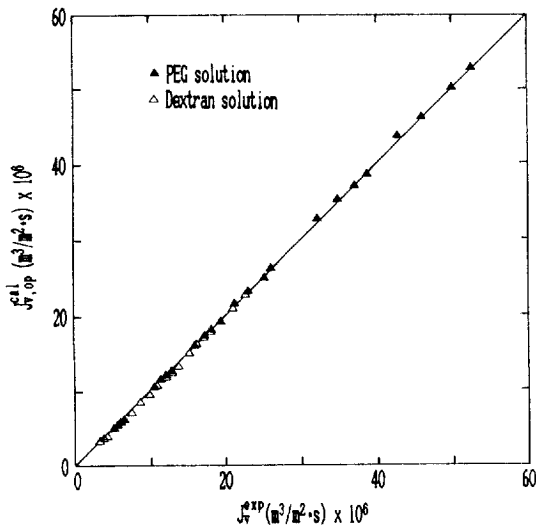
Fig. 6.  $1/J_v$  vs.  $R_t$  plot.

및 dextran 거대분자의 도입용액 농도에 따라 Table 6에 나타내었다.

결정된  $\sigma$  값으로부터 식 (8)의 삼투압 모델에 의해 예측된 막투과량  $J_{v,op}^{cal}$ 를 Table 4 및 5에 나타내었다.

**Table 6. Reflection coefficient and macromolecular permeability as a function of feed concentration**

Solutes	$C_b$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\sigma$ (-)	$P_m \times 10^7$ (m/s)
PEG	3.32	0.911	10.729
	6.49	0.852	12.544
	10.54	0.818	19.711
	13.59	0.807	24.043
dextran	3.28	0.999	0.221
	6.83	0.999	0.410
	10.33	0.999	0.707
	13.67	0.999	1.162

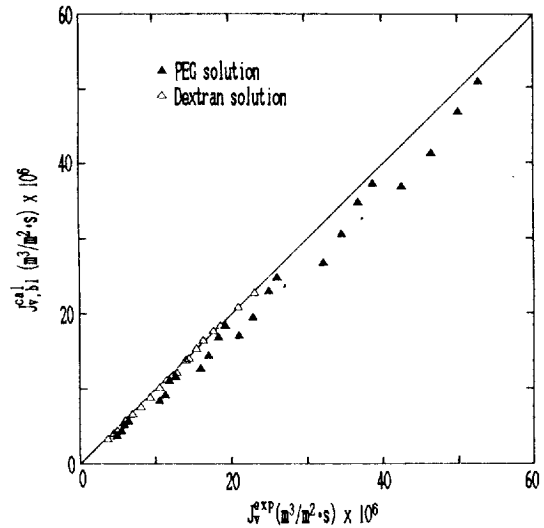
**Fig. 7. Comparison of experimental permeate flux and calculated permeate flux by osmotic pressure model.**

#### 4-3-2. 경계층저항 모델에 의한 막투과량 예측

경계층저항 모델인 식 (10)에 의해 막투과량을 예측하기 위해서는 먼저 경계층저항  $R_{b1}$ 을 계산해야 한다. 이 때 경계층저항  $R_{b1}$ 은 식 (1), (6), (13)의 침강계수 자료를 사용하여 아래의 식으로서 계산하였으며,

$$R_{b1} = \int_0^{\delta} P_s^{-1} dx = \frac{D_s(1 - v_s/v_o)}{\eta J_v} \left[ (K_1 C_p + K_2 C_p^2 + K_3 C_p^3) \cdot \ln \left( \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) + (K_1 + 2K_2 C_p + 3K_3 C_p^2) (C_m - C_b) + \frac{1}{2} (K_2 + 3K_3 C_p) \{ (C_m - C_p)^2 - (C_b - C_p)^2 \} + \frac{1}{3} K_3 \{ (C_m - C_p)^3 - (C_b - C_p)^3 \} \right] \quad (16)$$

막투과량은 계산된  $R_{b1}$ 로부터 식 (10)에 의해 구하였는

**Fig. 8. Comparison of experimental permeate flux and calculated permeate flux by boundary layer resistance model.**

바 예측된 막투과량  $J_{v,b1}^{cal}$ 을 Table 4 및 5에 나타내었다.

#### 4-3-3. 삼투압 모델과 경계층저항 모델의 비교

삼투압 모델 및 경계층저항 모델에 의해 예측한 막투과량을 실험값  $J_v^{exp}$ 와 비교하여 Fig. 7과 8에 나타내었다. 이 결과 삼투압 모델에 의해 예측한 막투과량은 PEG 및 dextran 용액 모두에 대해 실험값과 상대오차  $\pm 5\%$  이내에서 일치하였다. 그러나 경계층저항 모델에 의해 예측한 막투과량은 분자량이 큰 dextran 용액의 경우에 대해서는 실험값과 상대오차  $\pm 5\%$  이내에서 일치하였으나, 분자량이 작은 PEG 용액에 대해서는 실험값과 최대 28%까지의 상대오차를 나타내었다.

이처럼 경계층저항 모델에 의해 예측한 PEG 용액의 막투과량이 실험값과 상당한 편차를 나타낸 것은 Fig. 1의 압력차 변화에 따른 농도분극층내 거대분자 용액의 거동상태변화에서 고찰한 바와 같이 경계층저항  $R_{b1}$ 은 농도분극층내의 거대분자 농도가 한계 엉킴농도  $C^*$  이상이어야만 정의될 수 있으나, PEG 용액의 경우 Table 4에 나타낸 바와 같이 막표면 농도  $C_m$  값들이 PEG 용액의 본성점도로부터 계산된 한계 엉킴농도  $C^* = 81.7 \text{ kg/m}^3$  ( $C^* = 1/[\eta]$ )보다 작게 나타나 농도분극층내의 PEG 용액이 희박한 상태로서, 이 경우 식 (16)에 의해 계산된 경계층저항  $R_{b1}$ 이 별 의미가 없는 값이기 때문에 사료된다. 반면 dextran 용액의 경우는 Table 5에 나타낸 바와 같이 막표면 농도  $C_m$  값들이 dextran 용액의 한계 엉킴농도  $C^* = 38.7 \text{ kg/m}^3$ 보다 모두 높은 값을



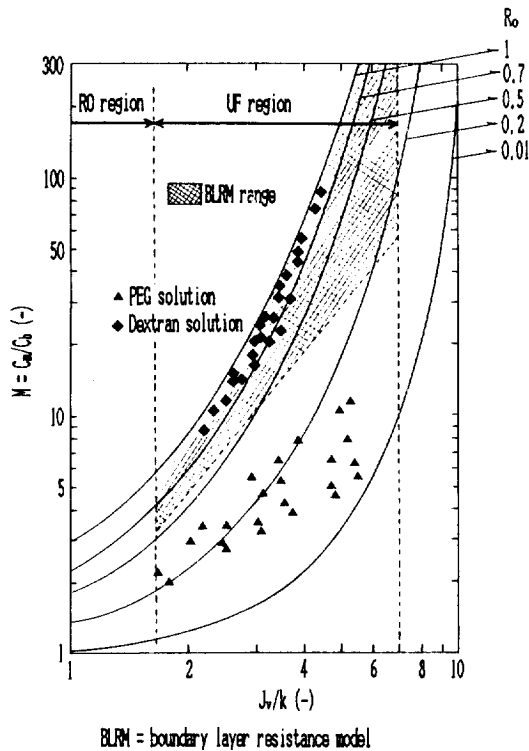


Fig. 9. Concentration polarization modulus as a function of  $J_v/k$  and  $R_0$ .

나타내고 있어 농도분극층내의 용액이 semi-dilute한 상태이므로 dextran 용액에 대해서는 경계층저항 모델의 적용이 가능함을 알 수 있다.

삼투압 모델과 경계층저항 모델의 적용 가능영역을 보다 명확히 구분하기 위해, 식 (4)의  $J_v/k$  및  $R_0$ 에 따른 농도분극율  $M$ 의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과 막의 분획분자량 보다 큰 분자량을 갖는 dextran 용액의 농도분극율은 8-90의 범위값을 나타내었으며, 막의 분획분자량과 유사한 분자량을 갖는 PEG 용액의 농도분극율은 상대적으로 낮은 값인 12 이하를 나타내었다. 따라서 막표면에 형성된 농도분극층내 거대분자 용액이 semi-dilute한 거동상태가 되어 경계층저항  $R_{01}$ 이 존재하기 위해서는 용질 배제도와 농도분극율이 모두 동시에 높은 값을 나타내어야 하며, 이러한 상태는 막의 분획분자량 보다 큰 분자량을 갖는 거대분자 용액의 한외여과 경우에서만 얻어질 수 있다. 이러한 점을 고려하면 경계층저항 모델은 농도분극율과 용질 배제도를 동시에 높게 나타내는 즉, 막의 분획분자량 보다 큰 분자량을 갖는 용액의 한외여과 경우에만 적용될 수 있음을 알 수 있으며, 반면 삼투압 모델은 농도분극율과 용질 배

제도가 낮은 한외여과 영역(막의 분획분자량과 유사한 분자량을 갖는 거대분자 용액의 한외여과 경우)으로부터 높은 한외여과 영역(큰 분자량을 갖는 거대분자 용액의 한외여과 경우)에 이르기까지 모든 영역에 대해 적용이 가능함을 알 수 있다.

## 5. 결 론

Polysulfone 막(분획분자량: 3,000)을 이용하여 PEG ( $M_w=4,010$ ) 및 dextran( $M_w=70,000$ ) 거대분자 용액의 한외여과 실험을 행하고, 막표면에 형성된 농도분극층내 거대분자 용액의 거동상태 개념으로서 삼투압 모델과 경계층저항 모델을 비교·고찰하여 두 모델의 적용 가능영역을 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

(1) 삼투압 모델은 분자량이 막의 분획분자량과 유사하여 낮은 농도분극율 및 용질 배제도를 나타내는 거대분자로부터 높은 농도분극율 및 용질 배제도를 나타내는 큰 분자량의 거대분자에 이르기까지 한외여과의 전체영역에 대해 적용이 가능하였다.

(2) 경계층저항 모델은 농도분극율과 용질 배제도가 높아 농도분극층내의 용액이 semi-dilute한 거동상태를 나타내는, 막의 분획분자량 보다 큰 분자량을 갖는 거대분자의 한외여과 결과 해석에만 적용이 가능하였다

## 사용기호

- $A_i$  : virial constants,  $i=1, 2, 3$
- $C$  : concentration of macromolecular solution [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
- $C^*$  : limiting overlap concentration of macromolecular solution [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]
- $D_s$  : diffusion coefficient of macromolecule in solution [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $f_0$  : Stoke's drag coefficient at infinite dilute solution [ $\text{kg}/\text{s} \cdot \text{molecule}$ ]
- $J_v$  : permeate flux [ $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ]
- $k$  : mass transfer coefficient [ $\text{m}/\text{s}$ ]
- $K_i$  : constants of sedimentation coefficient,  $i=1, 2, 3$
- $M$  : concentration polarization modulus [-]
- $M_n$  : number averaged molecular weight [ $\text{kg}/\text{kg mole}$ ]
- $M_w$  : weight averaged molecular weight [ $\text{kg}/\text{kg mole}$ ]
- $N_A$  : Avogadro's number,  $6.023 \times 10^{26}$  [molecules/kgmole]
- $N_{Re}$  : Reynolds number [-]

$P_m$  : macromolecular permeability of membrane [m/s]  
 $P_s$  : solvent permeability of macromolecular solution [ $m^{-2}$ ]  
 $R_{bl}, R_m$  : resistance of boundary layer and membrane [ $m^{-1}$ ]  
 $R_o, R_t$  : observed and true solute rejection [-]  
 $S$  : sedimentation coefficient of macromolecule [s]  
 $x$  : coordinate perpendicular to membrane surface [m]

### 그리스 문자

$\delta$  : thickness of boundary layer [m]  
 $\Delta P$  : pressure difference [Pa or bar]  
 $\Delta \pi_{bl}, \Delta \pi_{mp}$  : osmotic pressure difference over boundary layer and over membrane [Pa]  
 $\eta, \eta_o$  : viscosity of macromolecular solution and solvent [Pa·s]  
 $[\eta]$  : intrinsic viscosity of macromolecule [ $m^3/kg$ ]  
 $\pi$  : osmotic pressure [Pa]  
 $v_o, v_s$  : partial specific volume of solvent and macromolecule [ $m^3/kg$ ]  
 $\rho$  : density of macromolecular solution [ $kg/m^3$ ]  
 $\sigma$  : Starverman's reflection coefficient [-]

### 상첨자

cal : calculated value  
 exp : experimental value

### 하첨자

b : at bulk solution  
 bl : boundary layer resistance model  
 m : at membrane surface  
 op : osmotic pressure model  
 p : at permeate solution

### 약자

MWCO : molecular weight cut-off  
 PEG : polyethylene glycol  
 PWF : pure water flux

### 참고문헌

- Matthiasson, E. and Sivik, B.: *Desalination*, **35**, 59 (1980).
- Michaels, A. S.: *Chem. Eng. Progr.*, **64**, 31(1968).
- Porter, M C: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **11**, 234(1972).
- Gekas, V. and Hallström, B.: *J. Memb. Sci.*, **30**, 153 (1987).
- Gekas, V. and Ölund, K.: *J. Memb. Sci.*, **37**, 145 (1988).
- Blatt, W. F., Dravid, A., Michaels, A. S. and Nelson, L.: in *Membrane Science and Technology*, Flinn, J. E., Ed., Plenum Press, New York, 47(1970).
- Nakao, S. I., Nomura, T. and Kimura, S.: *AIChE J.*, **25**, 615(1979).
- Wijmans, J. G., Nakao, S. and Smolders, C. A.: *J. Memb. Sci.*, **20**, 115(1984).
- Vilker, V. L., Colton, C. K., Smith, K. A. and Green, D. L.: *J. Memb. Sci.*, **20**, 63(1984).
- Goldsmith, R. L.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 113(1971).
- Kozinski, A. A. and Lightfoot, E. N.: *AIChE J.*, **18**, 1030(1972).
- Wijmans, J. G., Nakao, S. I., Van Den Berg, J. W. A., Troelstra, F. R. and Smolders, C. A.: *J. Memb. Sci.*, **22**, 117(1985).
- Nakao, S. I., Wijmans, J. G. and Smolders, C. A.: *J. Memb. Sci.*, **26**, 165(1986).
- Colton, C. K., Friedman, S., Wilson, D. E. and Lees, R. S.: *J. Clin. Invest.*, **51**, 2472(1972).
- de Gennes, P. G.: "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 69(1979).
- Roots, J. and Nyström, B.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 479(1981).
- Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 347(1971).
- Wales, M.: in *Synthetic Membranes*, Vol. II, Turbak, A. F., Ed., ACS Symp. Ser., No.154, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 159(1981).
- Mijnlieff, P. F. and Jaspers, W. J.: *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1837(1971).
- Ring, W., Cantow, H. J. and Holtrup, H.: *Eur. Polym. J.*, **2**, 151(1966).
- Senti, F. R., Hellman, N. N., Ludwig, N. H., Babcock, G. E., Tobin, R., Glass, C. A. and Lamberts, B. L.: *J. Polym. Sci.*, **17**, 527(1955).
- Granath, K. A.: *J. Colloid Sci.*, **13**, 308(1958).
- Hsieh, F. H., Matsuura, T. and Sourirajan, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 561(1979).
- Frigon, R. P., Leypoldt, J. K., Uyeji, S. and Henderson, L. W.: *Anal. Chem.*, **55**, 1349(1983).
- Jonsson, G.: *Desalination*, **51**, 61(1984).
- Lance-Gomez, F. T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 333

- (1986).
27. Youm, K. H. and Kim, W. S.: *J. Chem. Eng. of Japan*, **24**, 1(1991).
28. Nyström, B. and Roots, J.: *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C19**, 35(1980).
29. Long, T. D. and Anderson, J. L.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1261(1984).
30. Nguyen, Q. T. and Neel, J.: *J. Memb. Sci.*, **14**, 111 (1983).
31. Spiegler, K. S. and Kedem, O.: *Desalination*, **1**, 311 (1966).
32. Marquardt, D. W.: *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431(1963).