

투과증발용 평판형 모듈 내에서의 농도분극현상에 관한 연구

원장묵 · 하백현[†]

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 4월 7일 접수, 1995년 6월 26일 채택)

Studies on the Concentration Polarization Phenomena for the Plate-and-Frame Type Pervaporation Module

Jang-Mook Won and Baik-Hyon Ha[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 7 April 1995; accepted 26 June 1995)

요 약

본 논문에서는 투과증발용 판틀형 모듈 내에서 막의 고유성질인 선택도 및 투과도와 원액의 공급속도, 조업온도, 모듈의 구조 등에 따라 일어날 수 있는 농도분극 현상에 대하여 수정된 Film theory 모델을 이용하여 농도분극효과, 막표면에서의 농도, 고유선택도, 그리고 실제투과도 등을 에탄올:물=95:5 용액에 대하여 이론적으로 계산하여 논하였다. 이를 위하여 모듈 구조에 있어서 $d_h/L=0.007-0.056$, 투과도 $1-10 \text{ kg/m}^2\text{hr}$, 선택도 $500-50000$, 조업온도 $70, 80^\circ\text{C}$, 원액의 유속 $N_{Re}=100-50000$ 의 값들이 사용되어졌다. 계산 결과, 유속이 층류 범위에서 모듈 내의 통로 높이를 낮게, 유속은 빠르게, 그리고 조업온도는 높게 하는 것이 농도분극현상을 줄일 수 있으며, 또한 선택도가 클 경우 농도분극 현상에 많은 영향을 미치게 되고 투과도에서는 현재의 상용화막 수준인 $1 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 에서는 거의 영향이 없는 결과를 얻었다.

Abstract—The concentration polarization effects for the ethanol : water = 95 : 5 solution were calculated theoretically in terms of the solute concentrations on the membrane wall, intrinsic separation factors and the real permeation rates by the modified Film model for the plate-and-frame type pervaporation module. In order to calculate the concentration polarization effects, the variations of channel height, permeability, separation factor, and feed flow rate were considered. In the case of the laminar flow to the module, it would be better that the channel height is lower and the feed flow rate faster, and the operating temperature higher to decrease the concentration polarization degree. And also, in case where the separation factor is high enough, it would affect the concentration polarization phenomena. The permeability $1 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ which could be the flux of the present commercialized module, results in no effect on the concentration polarization phenomena. For the turbulent flow, the concentration polarization effects were slightly better.

1. 서 론

막공정의 효율은 일반적으로 막이 지니고 있는 고유 성질인 선택도 또는 용질배제율 및 투과도 뿐만 아니라

모듈 내의 구조 및 막표면의 유체의 흐름에 의존한다. 이는 대부분의 막공정에 적용이 가능하므로 모듈 설계에 필요한 막표면 위에서의 이동 저항 중 농도 분극 현상에 대해 논하고자 한다.

농도분극(concentration polarization) 현상이란 물질 전달이 농도가 더 짙은 경계 용액(boundary solution) 으로부터 농도가 얇은 벌크용액으로의 농도차로 인해 일어나는 현상을 말한다. 이 현상은 역삼투(RO), 정밀여과(MF), 한외여과(UF) 막공정들과 같은 모든 막분리 공정에서는 본질적으로 일어난다. 또한 농도분극은 일반적으로 위의 막분리 공정에서 투과도와 분리 특성을 감소시키는 중대한 문제가 될 수 있다.

농도분극 문제는 기체 분리나 투과증발과 같은 막공정에 대해서 예외가 될 수 없다. 만약에 농도차로 인한 원액 성분들의 확산에 의한 투과도가 유체의 투과도보다 훨씬 더 크다면 농도 분극 현상은 거의 무시할 수 있을 정도로 작게 된다. 일반적으로 투과증발 공정에서 사용되어지고 있는 대부분의 막들은 투과도가 너무 적어 농도 경계층을 형성하기가 어렵기 때문에 농도분극 현상은 중요하지 않다고 가정이 되어져 왔다. 그러나 최근의 막 제조 기술이 발달됨에 따라 정밀한 복합막 구조가 생기고, 이의 skin 층은 0.1-1 μm 정도의 두께를 지니게 되어 투과도와 선택도가 과거보다 높아지게 되었다. 따라서 투과증발 분야에서도 농도분극 현상은 실험결과에 영향을 미친다는 사실을 인식하기에 이르렀다. 또한 현재까지 기체 분리와 투과증발 분야에 대한 농도분극 현상을 다루는 논문들은 그리 많지 않으나[1-5], 이들로부터 얻을 수 있는 결과는 모든 경우에 있어서 농도분극 현상은 무시할 수가 없다는 것이다. 더군다나 액체/기체 내에 있는 분자량이 작은 성분에 대한 물질 전달 속도는 고분자/폴로이드 용액 내에서의 물질 전달 속도보다 무척 빨라 농도분극 현상을 더더욱 무시할 수가 없게 된다. 만약에 이 농도분극 현상이 투과증발 공정에 고려된다면 물질 전달은 다음의 단계별 공정으로 구성되어 질 수 있다.

- (1) 경계층을 통한 확산
- (2) 막 내로의 흡수
- (3) 막을 통한 확산
- (4) 막으로부터의 탈착

투과증발에서는 2성분계 혼합액이 서로 다른 투과 속도를 가지고 막을 통해 투과한다. 이러한 결과는 막표면 근처의 경계층 안에 투과 속도가 더 낮은 성분의 증가를 야기시킬 수 있다. 실험실의 작은 규모의 회분식 실험 장치로부터도 농도분극 현상은 막의 성능에 영향을 미친다는 것을 쉽게 알 수 있으며 이를 상업적 규모로까지 scale-up하게 되면 농도분극 현상은 더욱 심각하게 된다.

따라서 본 논문에서는 모듈의 구조, 원액의 공급속도, 원액온도, 막의 투과도, 막의 선택도에 따르는 농도분극 현상에 대하여 수정된 Film theory 모델을 이용하여

에탄올 : 물 = 95 : 5 용액에 대하여 논하고자 한다.

2. 이 론

2-1. 일반 이론

대부분 투과증발분리에 있어서 원액 내의 용질(less permeable component) 농도는 비교적 낮은 편이고, 그리고 용질은 어느 정도 막에 의해 배제되고 반면에 용매(more preferentially permeable component)는 쉽게 투과하게 된다. 농도분극 현상을 설명하는 일반적인 식은 다음과 같이 주어진다.

$$J\delta/D_s = \ln(c'' - c^*) / (c^* - c^0) \quad (1)$$

이 식에서 J 는 막을 통한 부피투과도, δ 는 경계층의 두께, D_s 는 용액 내에서의 용질의 확산 계수, 그리고 c'' , c^* , c^0 는 각각 막 표면 위에서의 농도(solute concentration at the membrane wall), 투과된 용액(투과 물질)의 농도(permeate concentration), 원액의 농도(concentration in the bulk feed solution)를 의미한다. 위식은 다음과 같은 가정하에 유도되어졌다.

- (1) 용질의 확산 계수는 농도에 의존하지 않고 일정하다.
- (2) 용액의 밀도는 일정하며, 순수 용매와의 밀도와 같다.
- (3) 물질 전달 계수는 투과도와 농도가 무관하다.

식 (1)에서 막표면 위에서의 농도 c'' 는 농도분극의 효과를 결정하여 준다. 이 농도분극 현상은 정밀여과막(MF)에서는 투과도의 감소를 일으키며, 반면에 한외여과막(UF)과 역삼투막(RO)에서는 투과도와 용질배제율 모두를 감소시킨다. 식 (1)은 또한 투과증발에 적용이 가능하나 식 사용을 용이하게 하기 위해 약간의 변형이 불가피하게 된다. 우선 투과증발에서 사용하는 단위와 MF, UF, RO 등에서 사용하는 단위가 다르다는 점이다. 투과증발에서의 농도는 일반적으로 무게 분율로 나타내고 투과량 또한 질량 투과량(mass flux)으로 표현한다. 더군다나 투과증발에서는 상변화가 일어나므로 투과 물질이 액체로 또는 기체로 고려되어야 할지에 대해 혼동을 일으키기가 쉽다. 모든 경우에 있어서 확산 계수와 용액의 밀도는 혼합물 용액의 농도에 의존하게 된다.

따라서 투과증발 공정의 운전 중에 농도분극 현상을 계산하기 위한 일반적인 식이 2성분 혼합물 용액에 대해 위에서 언급한 사항들을 고려하여 투과속도는 '질량(mass)' 단위로 농도는 '무게 분율(weight fraction)'로 유도하고자 한다.

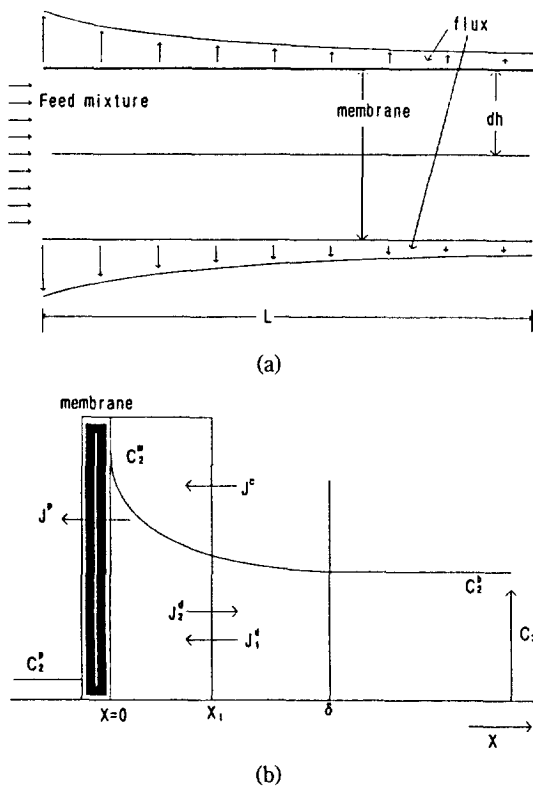


Fig. 1. Schematic diagram of (a) the module structure and (b) the concentration polarization phenomena on the membrane surface.

2-2. 투과증발에서의 농도분극 현상

2성분 혼합물(성분 1과 2)에 대한 투과증발 분리에 있어서 양 성분은 막을 통하여 투과하게 된다. 일반적으로 이 두 성분의 각각의 투과 속도는 서로 다르다. 이는 투과가 덜 되는 성분 2(less permeable component)의 농도가 원액 쪽의 막표면에서 증가되는 결과를 낳게 되며, 결국 농도 구배를 증가시키게 된다. Fig. 1에 이에 대한 것이 설명되어져 있으며, J 는 시간과 단위 막면적당 부피속도($\text{m}^3/\text{m}^2\text{hr}$)로, 그리고 농도 c 는 부피 분율 $\phi_i(\text{m}^3/\text{m}^3)$ 로 각각 나타내어져 있다. 막벽에 투과가 덜 되는 성분의 농도가 벌크 용액의 농도보다 크기 때문에 성분 2가 원액 쪽으로 거꾸로 확산되는 현상이 일어나게 되는 것이다. 동시에 성분 1은 벌크 용액으로부터 막표면 쪽으로 확산하여 흐르게 된다.

Fig. 1에 나타나 있는 것처럼 막의 원액 쪽으로 $x=0$ 에서 $x=x_1$ 까지의 부피 요소를 생각하여 보자. 여기에는 3종류의 부피 흐름이 있다고 생각할 수 있는데:

(a) J^c 로 나타내어지는 막쪽에서의 성분들의 대류

흐름(convective flow). 이 흐름은 막을 통과하여 투과 되는 원액 중의 성분들의 제거에 의해 기인한다.

(b) J^d 로 표시되어 지는 경계층 내에서의 성분들의 확산 흐름(diffusional flow). 이는 경계층 내에서의 성분들의 농도 구배에 의해 기인한다.

(c) J^p 로 표현되는 막을 통과하는 성분들의 투과(permeation). 이는 막 자체 내에서 성분들의 농도 구배에 의해 기인한다.

이와 같은 정체 상태에서 이 부피 요소 내에서의 부피 및 질량은 반드시 일정해야 한다. 이 부피 요소에 대한 부피 수지는 다음과 같이 된다.

$$\text{Total : } J^c - J^d - J^p = 0 \quad (2)$$

$$\text{Component } i : J_i^c - J_i^d - J_i^p = 0 \quad (i=1, 2) \quad (3)$$

확산에 의한 성분들의 흐름은 Fick's 법칙에 의해 주어 지는데 :

$$J_1^d = -D^d d[\phi_1(x)]/dx \quad (4a)$$

$$J_2^d = -D^d d[\phi_2(x)]/dx \quad (4b)$$

윗식에서 $\phi_i(x)$ 는 혼합물 용액 중의 성분 i 의 부피 분율을 나타낸다. 2성분 혼합물에서 $\phi_1(x) + \phi_2(x) = 1$ 이므로 식 (4a)와 식 (4b)를 결합하면 다음과 같다.

$$J_1^d + J_2^d = J^d = 0 \quad (5)$$

성분 2의 벌크 용액으로의 반대 확산 흐름(J_2^d)은 막을 향한 성분 1의 확산 흐름(J_1^d)과 균형을 이룬다는 것을 의미한다. 식 (2)와 (5)의 결합은 다음과 같이 표현된다.

$$J^c - J^p = 0 \quad \text{or} \quad J^c = J^p \quad (6)$$

따라서 성분 2에 대한 다른 흐름들은 다음 식들로부터 계산되어 질 수 있다.

$$\text{convection : } J_2^c = J^c \phi_2(x) \quad (7)$$

$$\text{permeation : } J_2^p = J^p \phi_2^p \quad (8)$$

$$\text{diffusion : } J_2^d = -D^d d[\phi_2(x)]/dx \quad (4b)$$

투과증발에서의 투과 물질은 언제나 증기 상태임에도 불구하고 투과 물질은 식 (8)에서 액체로 반드시 고려 되어져야 한다. 왜냐하면 액상 내에서 존재하는 부피 요소에서의 부피 흐름이 고려되어졌기 때문이다.

식 (3), 식 (4b), 그리고 식 (6)-(8)들의 결합은 J^p 를 총괄부피투과량인 J^p 항으로 취해지는 농도분극 현상을 설명해 줄 수 있는 일반적 형태로 되어진다.

$$J^p [\phi_2(x) - \phi_2^p] = -D^d d[\phi_2(x)]/dx \quad (9)$$

윗식에 대한 경계 조건은 Film theory에 의해 다음과 같이 된다.

$$x=0: \phi_2 = \phi_2^w \quad (10a)$$

$$x=\delta: \phi_2 = \phi_2^b \quad (10b)$$

여기서 δ 는 경계층의 두께이다.

식 (9)에서의 투과도 J' 는 x 와 c_i 에 대한 의존성이 없는 반면에 확산 계수 D' 는 일반적으로 경계층 내에서 농도 ϕ_i 의 함수이다. 미분방정식 (9)의 가장 간단한 해는 확산 계수를 상수로 간주한 경우가 되나 경계층 내에서 농도 구배가 비교적 작으므로 이 경우 농도 의존성을 고려할 경우 선형 관계식이 이용되어질 수 있다.

확산 계수가 농도 의존성이 없을 경우 식 (9)는 적분에 의해 다음과 같은 형태로 간단히 구해진다.

$$\int_0^\delta J' dx = -D' \int_0^\delta [\phi_2(x) - \phi_2^b]^{-1} d\phi_2(x) \quad (11)$$

$$J'\delta/D' = \ln(\phi_2^w - \phi_2^b)/(\phi_2^b - \phi_2^b) \quad (12)$$

식 (12)는 식 (1)과 비슷하나, 식 (12)를 유도하기 위해 밀도가 일정하다고 간주하지는 않았다.

Film theory에 의하면 물질 전달 계수 k 는 경계층의 두께 δ 와 확산 계수 D' 를 이용하여 다음과 같이 정의된다.

$$D'/\delta = k \quad (13)$$

식 (12)에 물질 전달 계수 k 를 대입하면 확산 계수가 일정할 경우에 대한 막표면에서의 농도분극 효과를 계산할 수 있다.

$$J'/k = \ln(\phi_2^w - \phi_2^b)/(\phi_2^b - \phi_2^b) \quad (14)$$

투과증발 공정에 대해 이 식을 사용하기 위해서는 부피 분율이 무게 분율로, 그리고 부피 투과도는 질량 투과도로 전환되어야 한다. 혼합 용액의 밀도가 ρ 로 나타내어진다면, 그리고 ρ_i 가 순수 성분 i 의 밀도라면 몰랄 부피가 부분 몰랄 부피와 같아질 때 $\rho_i \phi_i = \rho w_i$ 가 된다. 부피 투과도는 액체로써의 투과 물질의 밀도 ρ^w 를 사용하여 질량 투과도로 전환되어진다. 이렇게 하여 확산계수가 농도에 무관한 경우의 농도 분극 효과에 대한 가장 일반적인 식을 구할 수 있다.

$$J^w/(k\rho^w) = \ln(\rho^w w_2^w - \rho^b w_2^b)/(\rho^b w_2^b - \rho^b w_2^b) \quad (15)$$

윗식에서 ρ^w , ρ^b , 그리고 ρ^w 는 각각 투과물질, 벌크 원액 그리고 막표면에서의 밀도를 나타낸다.

액의 밀도 ρ 가 일정한 경우 식 (15)는 다음과 같이 간단해진다.

$$J^w/(k\rho) = \ln(w_2^w - w_2^b)/(w_2^b - w_2^b) \quad (16)$$

그러나 윗식은 혼합물 용액의 밀도가 일정할 경우에만 사용할 수 있으며, 밀도를 농도 의존항으로 고려할 경우에는 시행오차법으로 풀어야 한다.

현재 투과증발막 연구가들은 막의 분리 특성 실험을 할 경우 2개의 특성치인 투과도 및 선택도를 고려하게 된다. 그러나 막위의 경계층 내의 농도는 벌크 용액의 농도보다 농도 분극 현상에 의해 커지게 되므로 실질적인 선택도 및 투과도는 다르게 된다. 따라서 이와 같이 경계층 내에서 농도를 고려할 경우 실질적인 선택도를 그 막이 지니는 고유 선택도(intrinsic selectivity) α 라 하며 이는 다음과 같다.

$$\alpha = (c_1^b/c_2^b)/(c_1^w/c_2^w) \quad (17)$$

또한 투과량의 경우에서도 고유 선택도 값이 달라지게 되므로 이 또한 달라지게 된다. 투과 물질의 농도 c^b 는 각 성분의 투과도 J_i 에 의해 결정되므로 이는 다음과 같이 다시 표현할 수 있다.

$$\alpha = (J_1/J_2)/(c_1^w/c_2^w) \quad (18)$$

만약에 투과도가 막표면에 있는 성분들의 농도 선형적으로 의존하게 된다면 그 성분들의 투과도는 $J_1 = c_1^w J_1^o$ 및 $J_2 = c_2^w J_2^o$ 로 표현된다. 따라서

$$\alpha = (c_1^w J_1^o/c_2^w J_2^o)/(c_1^w/c_2^w) = J_1^o/J_2^o \quad (19)$$

이 된다.

2-3. 물질 전달 계수의 계산

물질 전달 계수 k 는 강제 대류 흐름(forced convective flow)의 경우 다음과 같은 일반적인 형태로 나타낼 수 있다.

$$kd/D = Sh = f(Re, Sc, geometry) \quad (20)$$

식 (20)에서 Re 는 Reynolds number, Sc 는 Schmidt number를 의미하며 geometry는 판틀형 모듈의 구조를 의미한다.

판틀형 모듈의 경우 구조 및 흐름의 조건에 대한 물질 전달 계수를 계산하기 위해서 Table 1에 필요한 수식들을 나열하였다[5].

따라서 투과증발 막모듈 내에서의 농도분극 효과를 계산하기 위해 물 : 에탄올 = 5 : 95 용액을 온도 70°C에 대하여 Table 1에 나와 있는 층류 및 난류에 대한 식에 적절한 값들을 대입하여 물질 전달 계수를 계산한 후 이는 다시 식 (16)을 이용하여 유체의 흐름 속도, 모듈의 구조, 막의 선택도, 막의 투과도 등에 대해 농도분극 효과

Table 1. Mass transfer laws for the calculation of the mass transfer coefficients

Mass transfer laws for forced convection	$Re = \frac{d_h \cdot v}{\nu}$
	$Sc = \frac{\nu}{D}$
Channel height h	$d_h = 2h$
$Sh = \frac{kd}{D} = \left(3.66^3 + 1.61^3 \times Re \right) \times Sc \times \left(\frac{d_h}{L} \right)^{1/3}$	laminar
$Sh = \frac{kd}{D} = 0.023 \times Re^{7/8} \times Sc^{1/4}$	$0.1 < Re \times Sc \times \frac{d_h}{L} < 10^4$
$Sh = 0.04 \times Re^{3/4} \times Sc^{1/3}$	turbulent

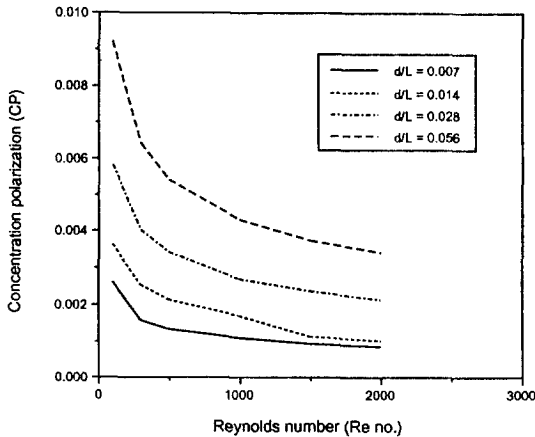


Fig. 2. Effect of channel geometry and Reynolds number on concentration polarization for laminar flow (Ethanol : Water = 95 : 5, separation factor = 500, flux = 0.12 kg/m²hr, T = 70°C).

과 [concentration polarization, $(w_2^w - w_2^f)/(w_2^b - w_2^f)$]와 막표면에서의 농도(wall concentration, w_2^w)를 계산하여 결과를 얻게 된다. 그리고 이러한 농도분극 효과에 따른 고유 선택도는 식 (17)을 이용하여 계산하고, 실제 투과량은 식 (19)를 이용하여 계산한다. 또한 조업 온도에 따른 농도분극 효과를 알아 보기 위해 온도 80°C에서 위 계산을 행하였다. 현재의 계산에 필요한 물/에탄올의 물성치는 일반 참고문헌에서 구하였다[7].

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 모듈 내의 channel의 높이(d_h)를 기존의 독일

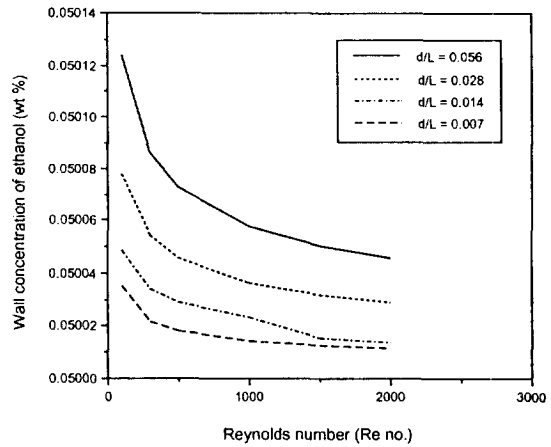


Fig. 3. Effect of channel geometry and Reynolds number on wall concentration of ethanol for laminar flow (Ethanol : Water = 95 : 5, separation factor = 500, flux = 0.12 kg/m²hr, T = 70°C).

카본사의 모듈의 높이로부터 임의의 높이까지 변경해 가면서 이에 대한 모듈 내로의 유체(물/에탄올=5:95 용액)의 흐름 속도(층류)에 대한 농도분극 효과를 나타낸 것이다. Reynolds number가 커감에 따라 농도분극 효과는 그리 크지 않으나 예상했던 것처럼 줄어들고 있고, channel의 높이가 증가할수록 농도분극 효과가 증가함을 알 수 있다. 따라서 이 그림으로부터 투과증발 막모듈의 실제시 되도록 channel의 높이는 낮은 것이 좋고 유체의 유속은 가급적 빨리 보내면 농도분극 현상을 없애는데 도움이 되리라 예상된다. 또한 Haraya 등[2]은 H₂-CO 기체혼합물에 대한 중공사막분리에 있어서 모듈 내로의 원액의 흐름속도에 대한 농도분극도를 실험적으로 나타냈는데 흐름속도가 낮을수록 농도분극도가 심화되는 본 논문의 결과와 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 3은 Fig. 2에서의 모듈 내에서의 농도분극 효과를 좀 더 구체적으로 나타내기 위하여 막표면(membrane wall) 위의 에탄올의 농도를 Reynolds number와 모듈의 channel의 높이에 대하여 나타낸 것이다. 이 그림에서도 모듈 내로의 유체의 유속이 매우 낮을 경우 막표면 위에서의 농도가 커지고, 모듈의 channel의 높이가 높을수록 막표면 위에서의 에탄올 농도의 증가를 관찰할 수가 있다. 그러나 실제 상용화된 모듈의 투과도는 현재 계산에 사용된 투과도인 0.12 kg/m²hr보다 훨씬 많은 1 kg/m²hr이므로 농도분극현상은 이보다 더 심화되리라 예상된다.

또한 대개의 투과증발 분야의 상용화된 막들은 실험

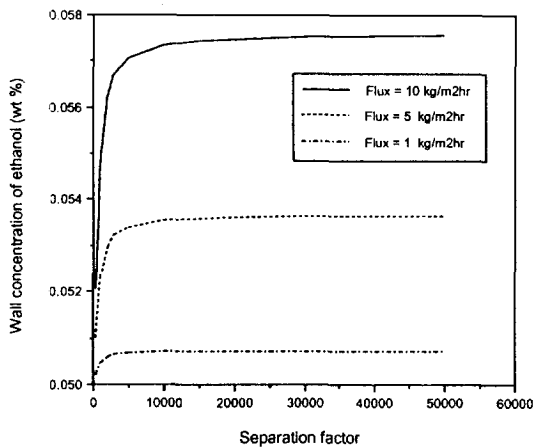


Fig. 4. Effect of separation factor on wall concentration of ethanol with varying flux for laminar flow(Ethanol : Water=95 : 5, $T=70^{\circ}\text{C}$, Reynolds number=1000, $d_h/L=0.014$).

실 테스트시에는 선택도값이 >5,000-10,000이며, 이를 pilot test했을 경우 이 값은 약 500-5,000 정도로 낮아지게 된다. 또한 막을 상용화시키기 위해 요구되어지는 선택도값은 현재 주어진 용액의 조성에서 약 5,000정도이며, 상용화된 GFT 막은 약 9,000을 나타내고 있어 선택도값의 변화에 따른 농도분극 효과를 살펴볼 필요가 있다[6]. 이에 대한 효과가 모듈 내의 유체의 유속을 일정하게 하고 투과량을 변화시켜 가면서 이에 대한 막표면 위에서의 에탄올의 농도 증가/감소 영향을 Fig. 4에 잘 나타나 있다. 우선 예상한 바와 같이 투과량이 증가할수록 농도분극 효과는 매우 심하게 나타나고 있음을 보여 주고 있다. 그러나 상용화막의 투과량이 $<1 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 인 점을 감안할 경우 이의 농도분극 효과는 크지 않으나 현재의 모듈의 channel 구조가 $d_h/L=0.014$ 이므로 channel의 높이가 커진다면 현재의 투과량의 경우에서도 무시 못할 농도분극 효과가 발생할 수가 있다. 그리고 고유선택도를 계산해 보면 투과량 $1 \text{ kg/m}^2\text{hr}$, 선택도 10,000일 경우 약 150이 줄어들어 9,850 정도의 값을 나타내게 된다. 또한 현재 주어진 조건 중에서 모듈의 channel 구조가 $d_h/L=0.014$ 에서 고유선택도가 계산된 결과이나 channel의 구조를 더욱 증가시키면 농도분극 효과는 커지게 된다.

선택도에 대하여 투과량을 변화시키면서 이에 대한 고유선택도값의 영향을 알아보기 위한 것이 Fig. 5에 나타나 있다. 선택도가 5,000-10,000에서는 투과도가 적어도 고유 선택도값이 많이 감소함을 알 수 있고, 주어진 선택도값이 높을수록 이에 대한 고유 선택도값의 감소

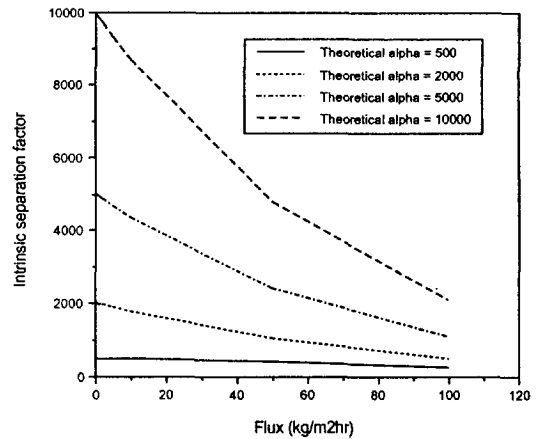


Fig. 5. Effect of flux on intrinsic separation factor with varying separation factor for laminar flow(Ethanol : Water=95 : 5, $T=70^{\circ}\text{C}$, Reynolds number=1000, $d_h/L=0.014$).

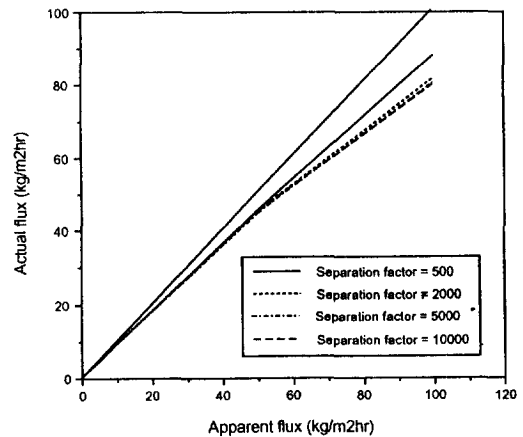


Fig. 6. Relationship between apparent flux and actual flux with varying separation factor for laminar flow (Ethanol : Water=95 : 5, $T=70^{\circ}\text{C}$, Reynolds number=1000, $d_h/L=0.014$).

현상은 두드러짐을 볼 수 있다. Haraya 등[2]은 선택도값에 따른 농도분극도를 이론적으로 계산했는데 선택도가 증가할수록 농도분극도가 심화되는 본 논문의 결과와 일치하는 결과를 얻었다. 이 경우 앞서의 그림에서 보여주듯이 현재의 모듈의 channel 높이를 감소시키면 농도분극 효과를 줄일 수가 있다.

Fig. 6은 선택도값을 변경하면서 실험에 의해서 얻어지는 투과도(actual flux)에 대하여 농도분극 현상으로 말미암은 투과량의 감소에 대하여 보여주고 있다. 막

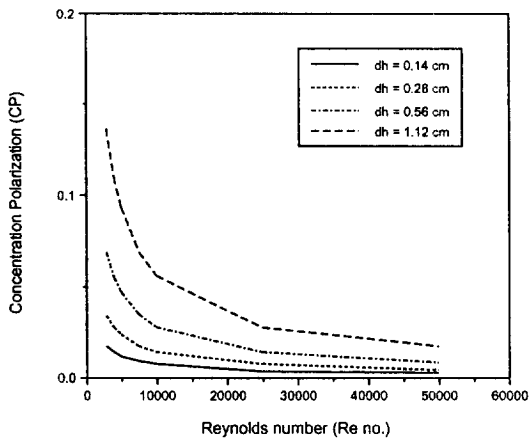


Fig. 7. Effect of Reynolds number and channel height d_h on concentration polarization for turbulent flow at $T=70^\circ\text{C}$ (Ethanol : Water=95 : 5, separation factor=5000, flux=10 $\text{kg/m}^2\text{hr}$).

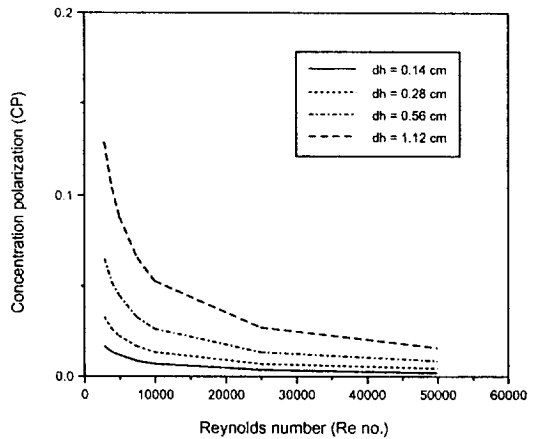


Fig. 9. Effect of Reynolds number and channel height d_h on concentration polarization for turbulent flow at $T=80^\circ\text{C}$ (Ethanol : Water=95 : 5, separation factor=5000, flux=10 $\text{kg/m}^2\text{hr}$).

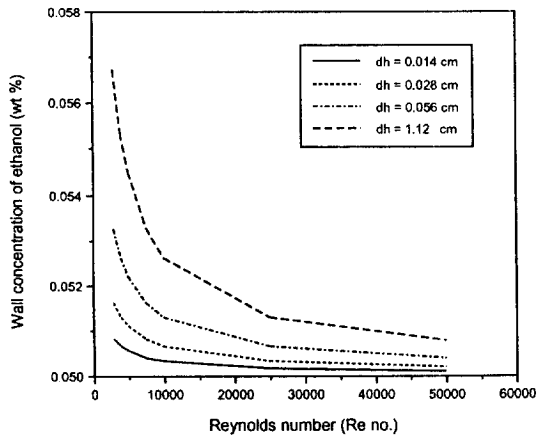


Fig. 8. Effect of Reynolds number and channel height d_h on wall concentration of ethanol for turbulent flow at $T=70^\circ\text{C}$ (Ethanol : Water=95 : 5, separation factor=5000, flux=10 $\text{kg/m}^2\text{hr}$).

표면 위에서의 에탄올의 농도의 증가로 인한 투과량의 감소는 투과량이 낮은 범위에서는 영향이 그리 심하지 않으나 투과량이 많아질수록 이에 대한 투과량의 영향은 심각하게 감소함을 나타내고 있으며, 앞서의 Fig. 5에 나타나 있는 것처럼 선택도값이 커질수록 이에 대한 투과량의 심한 감소 현상을 보여 주고 있다.

현재까지는 유체의 유속을 층류 범위에서 모듈 내의 구조 등에 대한 영향을 알아봤는데 모듈의 구조, 막 자체가 지니는 성능(선택도 및 투과도)에 대한 농도

분극 효과가 모듈의 channel의 높이가 높을수록, 투과량이 많을수록, 그리고 선택도가 높을수록 증가함을 알 수 있었다. 그러나 일반적으로 농도분극 현상이 심할 경우 모듈 내로의 유속의 흐름을 난류 범위에서 조업하게 되면 농도분극 영향은 감소하므로 지금부터는 유체의 유속을 난류로 운전했을 경우 층류에서 운전했을 경우 보다 얼마나 농도분극 효과가 감소하는가를 조업 온도, 모듈의 channel 높이 등을 변수로 하여 알아 보 고자 한다.

Fig. 7과 8은 선택도=5000, 투과도=10 $\text{kg/m}^2\text{hr}$, 온도=70°C에서 모듈의 channel 높이를 증가시키면서 유체의 유속에 대한 농도분극 효과를 농도분극도, 막표면 위에서의 에탄올의 농도로 나타내고 있다. 각각의 모듈의 channel 높이에 따른 농도분극도는 층류에서 운전했을 경우보다 확실히 감소함을 보여주고 있다(Fig. 4 참조). 특히 $d_h=1.12$ 의 경우 층류($Re=1000$)에서 농도분극도=0.142에서 난류의 경우 농도분극도=0.136($Re=3000$)-0.055($Re=10000$)로 농도분극 영향의 감소를 보여주고 있다. 또한 막표면 위에서의 에탄올의 농도도 위의 경우 0.057로부터 0.0504-0.0531 정도로 감소함을 알 수 있다. 고유 선택도를 계산하였을 경우 선택도값이 약 4350으로 부터 4670-4950정도로 상승함을 알 수 있다.

다음은 현재까지의 모듈의 조업 온도가 70°C에서 이루어져 모듈의 설계에 기초적인 데이터를 제공해 주었으나, 현재 상용화된 모듈의 온도가 80-100°C에서도 조업이 이루어지므로 이에 대한 농도분극 현상을 80°C에서

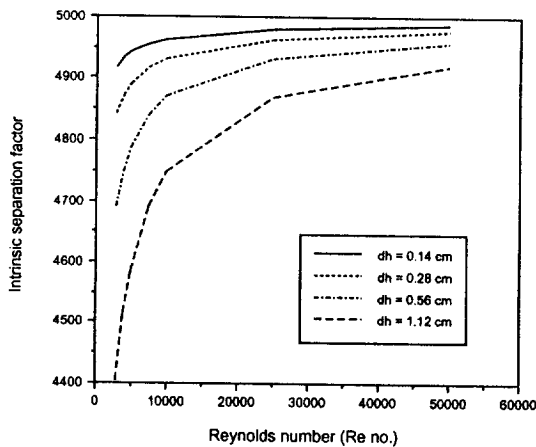


Fig. 10. Effect of Reynolds number and channel height d_h on intrinsic separation factor for turbulent flow at $T=80^\circ\text{C}$ (Ethanol : Water = 95 : 5, separation factor = 5000, flux = $10 \text{ kg/m}^2\text{hr}$).

Fig. 9와 10에 앞서의 모듈의 조업 조건은 동일하게 하여 농도분극 영향을 알아보았다. 그림에서도 잘 나타나 있듯이 모듈의 조업 온도가 10°C 상승하였는데도 불구하고 이에 대한 농도분극의 감소 경향을 관찰할 수가 있다. 즉, 미약하게나마 농도분극도는 감소하고, 반면에 고유선택도는 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

투과증발용 판형 모듈 내에서 막의 고유성질인 선택도 및 투과도와 원액의 공급속도, 조업온도, 모듈의 구조 등에 따라 일어날 수 있는 농도분극 현상에 대하여 수정된 film theory 모델을 이용하여 농도분극 효과, 막표면에서의 농도, 고유선택도, 그리고 실제투과도 등을 에탄올 : 물 = 95 : 5 용액에 대하여 이론적으로 계산하였다. 이를 위하여 모듈 구조에 있어서 $d_h/L=0.007-0.056$, 투과도 $1-10 \text{ kg/m}^2\text{hr}$, 선택도 $500-50000$, 조업온도 $70, 80^\circ\text{C}$, 원액의 유속 $N_{Re}=100-50000$ 의 값들이 사용되어졌다. 원액 공급이 층류 범위 내에서 모듈 내

서의 농도분극 효과를 감소시키기 위해서는 모듈 내의 통로 높이가 낮고, 원액의 공급유속은 빠른 것이 좋다는 결론을 얻었으며, 또한 낮은 선택도($\alpha=500$)의 범위에서는 농도분극 효과가 적으나, 선택도값이 클 경우에는 많은 영향을 미친다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 투과도가 현재 상용화 막 수준인 $1 \text{ kg/m}^2\text{hr}$ 에서는 농도분극 효과가 거의 없으나 이 보다 클 경우에는 심각한 영향을 미칠 수 있다는 결과를 얻었다. 그러나 원액을 난류로 공급할 경우 예측한 바와 같이 농도분극 효과가 많이 좋아지는 결과를 얻었다. 조업온도를 70°C 에서 80°C 로 올렸을 경우 미세한 농도분극도 및 막표면에서의 에탄올 농도 감소와 고유선택도가 증가되는 결과를 얻었다.

참고문헌

1. Haraya, K., Hakuta, T., Yoshitome, H. and Kimura, S.: *Sep. Sci. Technol.*, **22**(5), 1425(1987).
2. Haraya, K., Shindo, Y., Hakuta, T. and Yoshitome, H.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 186(1986).
3. Suzuki, S. and Kimura, S.: *J. Atomic Energy Soc. Jpn.*, **26**, 802(1984).
4. Psaume, R., Aptel, P., Aurelle, Y., Mora, J.C. and Bersillon, J.L.: *J. Membrane Sci.*, **36**, 373(1988).
5. Rautenbach, R., Herion, C. and Meyer-Blumenroth, U.: Chapter 3. Engineering Aspects of Pervaporation: Calculation of Transport Resistance, Module Optimization and Plant Design in "Pervaporation Membrane Separation Processes", edited by Huang, R. Y. M., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991.
6. Maeda, Y. and Kai, M.: Chapter 9. Recent Progress in Pervaporation Membranes for Water/Ethanol Separation in "Pervaporation Membrane Separation Processes", edited by Huang, R. Y. M., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1991.
7. Chemical Engineer's Handbook, edited by J. Perry, McGraw Hill.