

투과증발공정에서 투과액의 상전이에 의한 온도강하가 물질전달에 미치는 영향

송규민 · 이철행 · 홍원희^{*} · 박병건 · 장호남

한국과학기술원 화학공학과
(1996년 5월 6일 접수, 1996년 7월 15일 채택)

Effect of Temperature Drop by Phase Transition of Permeate on Mass Transfer in Pervaporation Process

Kyu Min Song, Chul Haeng Lee, Won Hi Hong^{*}, Byung Geon Park and Ho Nam Chang

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology(KAIST),
373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 6 May 1996; accepted 15 July 1996)

요 약

투과증발모듈에서 상전이에 의한 온도강하가 물질전달에 미치는 영향과 유속의 변화에 의한 겉보기 농도분극이 일어나는 현상을 열공급비를 정의하여 설명하였다. 열공급비는 투과액이 상전이하는데 필요한 에너지를 체류액으로부터 얼마나 공급받는가를 나타내는 인자이다. 실험으로부터 공급액의 온도와 열공급비가 증가할수록 모듈내 온도강하가 커져 물질전달의 감소를 보였다. 또한 공급액의 유속이 감소할수록 모듈내 온도강하는 커졌으며 이는 물질전달의 감소로 나타나게 되어 상전이가 없는 비슷한 막공정에서의 농도분극과 유사한 현상을 보여주게 된다. 농도분극에 대한 기존식과의 비교를 통하여 온도강하에 의한 물질전달감소가 무시할 수 없음을 보였다.

Abstract—The effect of the temperature drop by phase transition on mass transfer in pervaporation module and the phenomenon of the apparent concentration polarization by the change of flow rate were discussed in term of the heat supply ratio defined in this study. The heat supply ratio indicates the relative amount of heat supplied from retentate for phase transition of permeate. With experiments, the mass transfer was decreased with increasing of the feed temperature and the heat supply ratio because of higher temperature drop. As the feed flow rate was decreased, the temperature drop was increased and the mass transfer was decreased. This phenomenon has a similarity of the concentration polarization in the case of other membrane processes without phase transition. It was shown that the effects of the temperature drop on mass transfer were not negligible from the comparison of the proposed formular for the concentration polarization.

Key words: Temperature Drop, Phase Transition, Mass Transfer, Pervaporation, Heat Supply Ratio, Cut Ratio, Concentration Polarization

1. 서 론

효율적인 막공정이 되기 위해 관심을 가지고 다루어지는 인자는 여러 가지가 있다. 그 중에서 대표적인 것이 선택도와 투과도이고 이들은 주로 막의 특성에 의해 다양한 값을 보여주고 있다. 일반적으로 선택도와 투과도는 하나의 값이 증가하면 다른 하나의 값이 낮아지는 경향을 보이고 있어, 적절한 값을 갖는 막의 선택이 중요하게 된다. 선택된 막에 대하여 이들 값을 보다 높이기 위해서는 조업 조건이 중요한 역할을 한다. 이와 함께 막의 모듈내 유체흐름에 관한 연구도 관심의 대상이다. 투과증발도 하나의 막분리 기술로 위와 같은 방식의 연구가 수행되고 있다. 그러나 일반 막공정과 달리 막 하단에서 투과물의 상전이가 있기 때문에 이에 필요한 에너지 전달 현상을 간과할 수 없다. 즉 막을 통한 열전달이 다른 막공정에 비해

현저하게 차이가 난다는 것이다. 이러한 현상은 모듈의 길이가 짧거나 모듈을 항온조에 담가 수행하는 실험실 규모의 투과증발조업에서는 거의 발견되지 않는다. 따라서 이에 대한 연구는 최근에 발표된 바가 적다. 그러나 투과증발장치가 커져 모듈의 항온유지가 불가능하고 사용되는 막도 상업화되어 투과속도가 비교적 큰 것을 사용하는 파일롯 규모의 실험에서는 쉽게 나타나는 현상이다. Rautenbach 등[1]이 셀룰로오스 아세테이트 막을 이용한 물의 투과증발 실험에서 막간 온도강하가 5-12 K 정도 일어났음을 보고한 바 있었다. 이때 온도강하는 조업조건에 따라 달라졌으며 유속이 낮을수록 증가함을 보였다. 그 후 발표된 Rautenbach[2]의 논문에서는 에너지 수지식을 이용한 전산모사를 통해 모듈내 온도구배를 추측한 바 있다. 그러나 식이 복잡할 뿐만 아니라 계산에 필요한 물성치를 충분히 알고 있어야 한다는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 투과증발이 일어나는 모듈내에서 열전달현상을 열 공급비를 정의하여 해석하였으며, 상전이 현상이 막분리효율에 끼치는 영향을 설명하였다. 아울러 상용 파일롯 투과증발장치를 이용한 실험을 통해 얻은 결과와 비교 검토하였다.

2. 이 론

투과증발막을 통해 투과된 물질은 최종단계에서 증발하면서 상전이 에너지가 필요하게 된다. 이에 필요한 상전이 에너지를 어디로부터 공급 받느냐에 따라, 모듈내 열전달은 다음의 2가지 극한 경우와 이들의 조합인 다른 한 가지 방법에 의해 표현할 수 있다. 즉 막을 통과하고 있는 투과액(permeate)의 내부에너지와 막 상단을 지나가는 체류액(retentate)의 내부에너지 중의 어떤 것을 이용하느냐에 따라 구분되어질 수 있다. 다음에서 각 경우에 대한 설명을 하였다.

2-1. 투과액으로부터 공급받는 경우

투과되는 물질이 증발하는데 필요한 에너지를 외부에서 전혀 공급받지 않고 자체 충당하는 경우이므로 다음의 에너지수지식이 적용될 수 있다.

$$PC_p^p \Delta T_y = -PA\Delta H_v \quad (1)$$

여기서 P는 투과액의 플럭스이고 ΔT_y 는 막간의 온도차이다. 증기상태의 엔탈피변화는 무시하였다. C_p^p 와 ΔH_v 는 각각 투과액의 비열(heat capacity)과 증발열(heat of vaporization)이다. 따라서 막하단의 압력이 10mbar로 유지될 때 물이 투과되는 경우, ΔH_v 는 596.4 cal/g [3]이므로 식 (1)로부터 ΔT_y 는 이론적으로 약 -600 K의 값을 갖는다. 그러나 실제 투과증발 조업상에서 모듈과 공급액으로부터의 열전달로 인해 이 정도의 온도차가 발생하지는 않는다. Rautenbach[1]은 5-12 K의 온도강하가 있다고 보고하였으며, 유속이 매우 낮은 경우에 약 12 K 정도의 온도강하를 예측하였다.

2-2. 체류액으로부터 공급받는 경우

투과되는 물질이 증발할 때 필요한 에너지를 막상부를 흐르고 있는 체류액으로부터 공급받는 경우 다음의 에너지수지식이 가능하다.

$$\rho^f FC_p^f \Delta T_z = -PA_p \Delta H_v \quad (2)$$

여기서 F는 공급액의 유량이고 A_p 는 투과면의 면적이다. 따라서 모듈의 입구와 출구사이의 온도차인 ΔT_z 는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta T_z = -\frac{PA_p}{\rho^f F} \frac{\Delta H_v}{C_p^f} \quad (3)$$

식 (1)에서 ΔH_v 와 C_p^p 의 비가 매우 커서 ΔT_y 값도 컸던 것과는 달리, 식 (3)에서는 투과량 P와 공급량 F의 비가 작아 ΔT_z 값은 ΔT_y 값보다는 어느 정도 작아지게 될 것이다. 예를 들어, 공급액의 유속을 20 kg/hr으로 1 m²의 면적을 갖는 투과증발막을 사용하여 에탄올을 탈수하는 경우, 투과 플럭스가 약 0.5 kg/m²hr 정도가 된다면, z방향의 온도강하는 식 (3)에 의해 약 24 K 정도 떨어질 것이라는 결과이다. 온도강하는 조업조건에 따라 달라질 수 있지만, 실제로 투과액 내부 에너지 변화에 의해 그 조건에서 식 (3)에 의해 구해진 값보다 크지는 않다.

2-3. 증발열로의 열공급비

위에서 언급한 극한 경우는 실제 투과증발 조업상에서 일어나기 힘든 상황이고, 실제로는 체류액과 투과액 각각의 내부에너지 일부로부터 에너지를 공급받아 증발열로 사용하게 된다. 따라서 모듈내

에너지수지식은 다음과 같이 표현가능하다.

$$\frac{\rho^f FC_p^f \Delta T_z}{A_p} + PC_p^p \Delta T_y = -PA\Delta H_v \quad (4)$$

식 (1)로부터 투과액이 증발하는데 투입된 총 에너지 중에서 투과액 자체가 충당한 에너지비를 열변환비 θ 라고 정의하면,

$$\theta = -\frac{C_p^p \Delta T_y}{\Delta H_v} \quad (5)$$

식 (5)에 의해 계산되는 값은 Rautenbach[1]에 의해 cut ratio로 정의되었으며 본 연구에서는 투과증발의 현상측면에서 열변환비라고 사용하였다.

한편 식 (3)으로부터 투과액이 증발하는데 투입된 총 에너지 중에서 막상부의 유체로부터 공급된 에너지의 비인 열공급비 ϕ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\phi = -\frac{\rho^f FC_p^f \Delta T_z}{PA_p \Delta H_v} \quad (6)$$

따라서 상전이에 필요한 에너지를 투과액으로부터 전부 공급받는 경우 열변환비 θ 는 1이 되며 ΔT_y 는 최대값을 갖는다. 또한 상전이에 필요한 체류액으로부터 전부 공급받는 경우 열공급비 ϕ 는 1이 되며, 이때는 ΔT_z 가 최대값을 갖는다. 따라서 위에서 설명한 열변환비 θ 와 식 (6)으로부터의 열공급비 ϕ 는 각각 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\theta = \frac{\Delta T_y}{(\Delta T_y)_{max}} \quad (5-a)$$

$$\phi = \frac{\Delta T_z}{(\Delta T_z)_{max}} \quad (6-a)$$

열변환비는 투과액의 온도변화를 나타내는데 유용하나 실제 투과증발에서는 측정이 용이하지 않을 뿐만 아니라 조업조건에 대한 영향을 나타내 주는 값이 포함되어 있지 않은 제약을 갖는다. 그런 면에서 열공급비는 플럭스로부터 최대 온도변화값을 예측할 수 있고 주요 조업변수 중의 하나인 유속의 변화를 나타낼 수 있어 보다 효용이 있다. 따라서 본 연구에서는 상전이에 대한 영향을 살펴보기 위하여 위에서 정의된 두 인자 중 열공급비를 주로 다루었다.

2-4. 조업조건에 따른 증발열로의 열공급비

투과증발 조업에서 선택도와 플럭스를 결정하는 주요변수는 공급액의 온도와 유속이다. 조업온도는 투과액의 양과 그 선택도를 좌우하며, 유속은 경계층에서의 농도분극과 관련하여 물질전달의 저항에 영향을 주는 인자이다. 이와 동시에 조업온도와 유속의 변화는 투과액이 상전이하는데 필요한 열공급비를 변화시킨다. 동일한 온도에서는 일반적으로 증발속도가 매우 크지 않거나 압력변화가 크지 않은 경우, 주위로부터 많은 양의 에너지공급을 받게 된다. 투과증발에서의 열공급비는 막상부에 흐르고 있는 체류액으로부터의 열전달이 얼마나 잘 일어나느냐에 의해 결정된다. 따라서 막의 재질과 모듈의 형태에 의해 영향을 받게 된다.

2-5. 모듈내 온도구배

판틀형 투과증발기의 i번째 유로를 지나는 체류액과 투과액 사이의 열수지 방정식은 Fig. 1로부터 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{m} \rho^f F_i C_p^f (T_{i+1} - T_i) = -\frac{1}{n} \phi A_p \Delta H_v P \frac{\Delta z}{L} - Q \quad (7)$$

여기서 m은 하나의 유로에서 체류액과 접하고 있는 막의 갯수이다. 판틀형의 모듈의 경우 m은 일반적으로 1이나 2값을 갖는다. Q는 조

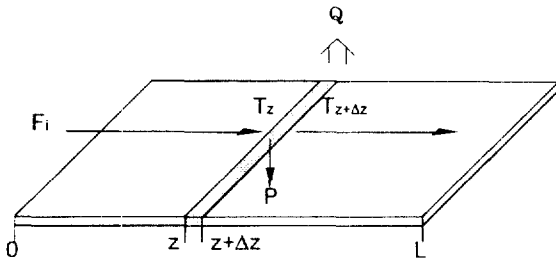


Fig. 1. Heat balance for pervaporation.

업상 외부로 방출되는 열손실을 의미한다. 열손실은 실험상에서 투과액이 없을 때 발생하는 온도강하값에 해당되며 모듈내에서 공급액의 진행방향으로는 선형이라고 가정하였다. 따라서 모듈을 구성하는 막의 개수가 n 이고, 막상부를 흐르는 체류액이 항류일 때 온도 변화는 다음과 같이 된다.

$$\frac{dT_z}{dz} = - \left(\phi \frac{A_p P \Delta H_i}{\rho' F C_p'} + \Delta T_{HL} \right) / L \quad (8)$$

여기서 F 는 모듈로 들어가는 총 공급유속 즉 ΣF_i 이고, ΔT_{HL} 은 열손실에 의해 발생하는 온도강하이다.

식 (8)에서 투과속도 P 는 온도의 함수로 Arrhenius 도식을 통하여 다음의 식을 사용할 수 있다.

$$P = P_0 \exp \left(- \frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (9)$$

공급액이 모듈을 통과하면서 투과된 총량을 기준으로 한 플럭스는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$J = \frac{\int_0^L P dz}{L} = - \frac{1}{\phi} \frac{\rho' F C_p'}{A_p \Delta H_i} (\Delta T_z - \Delta T_{HL}) \quad (10)$$

모듈내 각 지점에서의 플럭스는 온도가 강하하면서 계속 변하여 실제 측정이 매우 어렵다. 실험상으로는 다만 총 투과량을 구할 수 있을 뿐이다. 이때 물의 총괄물질전달계수는 다음과 같이 표현된다.

$$k_{wm} = \frac{J_w}{C_w^b - C_w^a} = - \frac{1}{\phi} \frac{\rho' F C_p'}{A_p \Delta H_i} \left(\frac{\Delta T_z - \Delta T_{HL}}{C_w^b - C_w^a} \right) w_w \quad (11)$$

일반적으로 막하단부는 진공 상태이므로 농도가 zero라고 가정하면 물의 총괄물질전달계수를 식 (11)로부터 구할 수 있다.

3. 실험방법

3-1. 장치

본 연구를 위해 설치된 파일럿 투과증발장치는 이미 상업화되어 잘 알려진 Carbone Lorraine사의 상품명 PERVAP[®] separator였다. 실험장치의 개략도는 Fig. 2와 같다. 모듈로 들어가는 공급액의 가열은 먼저 유출액의 폐열을 이용하여 예열을 시킨 후 항온조로부터 공급된 열을 이용하여 원하는 온도가 될 수 있도록 하였다. 응축기와 투과액이 모이는 포집기에는 저온의 냉각액이 지나면서 온도유지를

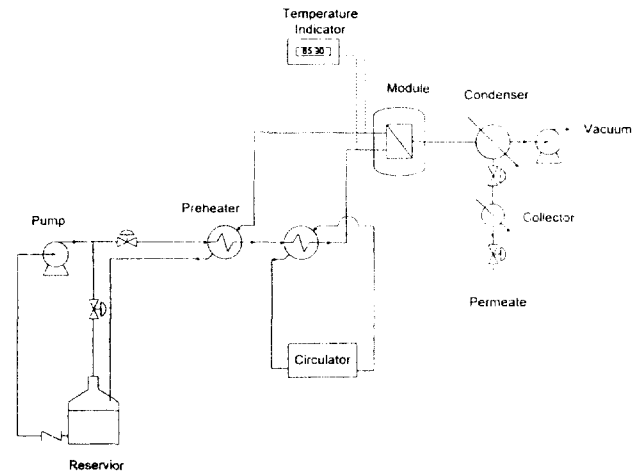


Fig. 2. Schematic diagram of pervaporation pilot unit.

시키게 된다. 여기서 사용된 모듈방식은 관통형으로 공급액이 가스켓으로 밀착된 막과 막사이의 단으로 흐르고 유로의 단면길이는 0.1 cm이다. 막의 공급액과 접촉하고 있는 면의 반대면은 다시 다공성의 판 사이로 진공이 걸리게 된다. 이것을 단위로 하여 본 실험에 사용된 모듈에는 11개의 단이 있다. 즉 22개의 막이 있는 셈이다. 공급액과 접촉하는 막의 총 면적은 1 m²이며 막두께는 약 200 μm이지만 실제 분리에 영향을 주는 유효층(active layer)의 두께는 0.1-2 μm이다. 이 유효층을 구성하는 성분은 가교된 PVA(polyvinylalcohol)이다.

3-2. 재료 및 실험조건

실험에 사용된 에탄올은 동양화학공업주식회사 제품으로 순도 약 93 wt%의 공업용 에탄올을 전처리를 거치지 않고 그대로 사용하였다. 저장용기에 들어가는 초기공급액의 양은 15 L였다. 조업조건을 결정하는 인자 중 온도와 유속은 투과증발에서 투과선택도와 플럭스에 가장 영향을 주고, 처리량을 결정하는 주요변수이다. 따라서 이 두 인자를 투과증발실험의 주요변수로 정했다. 공급액의 경우 온도는 67, 71 그리고 76°C, 유속은 20, 40 그리고 60 L/hr로 하였고 응축기와 포집기의 온도는 0°C였다. 시간에 따른 체류액과 투과액의 에탄올 농도와 투과액의 양을 시간에 따라 측정하였으며, 측정된 값으로부터 투과증발막의 선택도와 플럭스를 계산하였다. 정상상태에 가까운 조업을 위하여 초기 15분간의 예비조업을 하였다. 조업시간은 약 5-7시간 정도였고 샘플의 정량분석은 TCD가 장착된 GC를 이용하였다. 조업방법은 회분식으로 모듈로 공급된 유입액이 다시 저장용기로 들어가게 하였다.

3-3. 이론적 계산 방법 및 조건

모듈내 온도구배를 구하기 위해 Gauss-Kronrod식을 응용한 IMSL subroutine을 이용하였다. 이론적 계산을 위한 실험조건은 실제 파일럿 투과증발장치에서 조업가능한 조건이었다. 열공급비의 영향을 살펴보기 위하여 실험으로부터 구한 값 근처의 0.3, 0.5, 0.7, 그리고 0.9를 선택하였다. 열손실에 의한 온도강하는 조업조건에 따라 변화하나 계산값의 비교를 위해 76°C, 20 L/hr 실험에서 얻은 값인 7°C로 하였다.

4. 결과 및 고찰

우선 파일럿 투과증발실험을 통하여 선택도와 플럭스를 구하였으며 공급액과 유출액의 온도를 측정하여 열공급비값을 계산하였다.

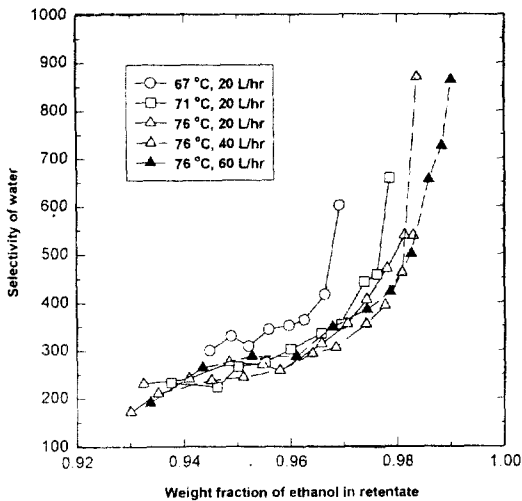


Fig. 3. Influence of feed temperature and flow rate on selectivity.

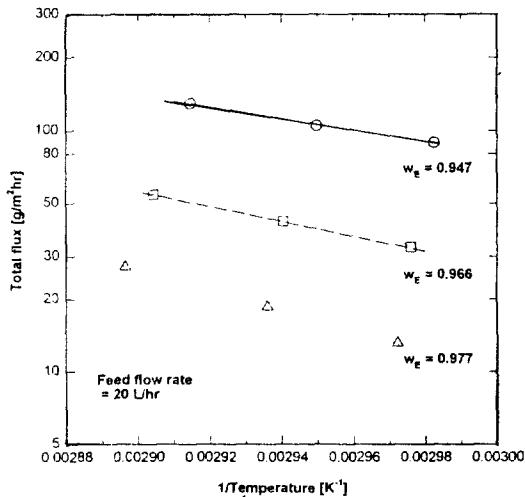


Fig. 4. Arrhenius plot for total flux.

이 값들을 이론식에 적용하여 계산결과와 비교 검토하였다.

4-1. 선택도

Fig. 3은 공급액의 에탄올 농도에 따른 선택도를 나타낸 그림이다. 사용된 투과증발막은 물에 대한 선택도가 전반적으로 200 이상을 나타내고 있다. 공급액 온도를 증가시킬수록 물의 선택도는 감소하는 경향을 보였다. 그러나 공급액의 유속에는 큰 영향을 받지 않았다. 일반적으로 막상부를 흐르는 공급액의 유속변화는 투과증발 기구의 막내 확산과 증발에는 큰 영향을 끼치지 않으며, 다만 벌크에서의 농도분극에 영향을 준다고 보고되고 있다[4-10]. 본 연구에서도 유속에 의한 모듈내 온도구배의 변화가 막내 확산과 증발기구에 영향을 미치는 것이 언급되었지만 선택도에 미치는 영향은 공급액의 온도변화에 의한 영향에 비해 매우 작음을 알 수 있다.

Fig. 4는 공급액의 에탄올 농도에 대한 플럭스의 Arrhenius 도식을 보여주고 있다. 전체적으로 공급액의 온도가 증가할수록 플럭스가 증가하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 3에서 공급액의 농도가 감소할수록 선택도가 떨어지는 것은 볼 수 있었는데, 플럭스는 반대로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 물의 투과 플럭스가 클 경우 동반되어 나오는 에탄올의 양이 상대적으로 많은 반면 공급액의 농도가 증가할수록 감소하여 선택도를 증가시킨다. 공급액의 농도가 증가할

Table 1. The values of P_0 and ΔE in Eq. (9)

Weight fraction of ethanol	$P_0(\text{kg/m}^2\text{hr})$	$\Delta E(\text{kcal/mol})$
0.947	9.900×10^5	10.809
0.966	3.749×10^7	13.926
0.977	4.920×10^{10}	19.359

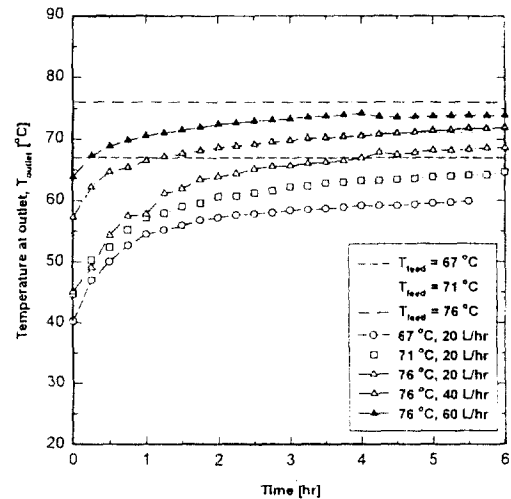


Fig. 5. Outlet temperature as a function of time at various conditions.

수록 기율기가 약간 증가하는 경향을 보이는 것은 온도가 증가할수록 물의 선택도가 감소하는 현상을 간접적으로 설명하고 있다. Fig. 3에서 보았듯이 조업온도를 올리면 물의 선택도가 감소하는데 온도가 증가할수록 에탄올의 투과도가 물에 비하여 상대적으로 커진다는 것을 의미한다. 따라서 Fig. 4의 공급액의 농도가 증가할수록 기율기가 증가하는 현상과 일치한다. Fig. 4에서 구한 P_0 와 ΔE 값은 Table 1에 정리하였다. 이 값들은 식 (9)에 사용하였다.

4-2. 열공급비 측정

Fig. 5는 공급액의 온도를 67, 71 그리고 76°C로 하였을 경우 시간에 따른 유출액의 온도를 측정된 결과이다. 이때 공급유속은 20 L/hr였고 76°C에서는 유속의 영향을 살펴보기 위하여 40 L/hr와 60 L/hr에서의 실험을 추가하였다. 그림에서 보듯이 시간이 지남에 따라 유출액의 온도가 증가하여 공급액의 온도에 가까워지고 있다. 이것은 초기에 약 7wt% 정도 함유하고 있던 물이 막을 투과하면서 상전이에 필요한 에너지를 이용하였지만, 시간이 지남에 따라 탈수가 이루어져 플럭스가 줄고 최종적으로 농축된 에탄올만이 공급액으로 들어가게 된다. 결국 더 이상 투과될 물이 없게 되면 유출액의 온도는 일정한 값을 나타내게 된다. 투과에탄올의 상전이에 의한 열공급비가 1이라고 해도 전체 온도강하의 2자리수 정도 낮은 값이므로, 이때 측정되는 온도강하값은 상전이의 영향이 거의 없는 모듈의 자체 열손실에 의한 것이다. 공급액의 온도가 76°C일 때는 유속이 증가할수록 유출액의 온도가 증가하는 경향을 볼 수 있는데, 이것은 투과액의 상전이와 열손실에 대한 공급액의 분담률이 유속이 증가할수록 적어지기 때문이다. 이러한 경향은 식 (6)의 열공급비 정의에서 예측할 수 있다.

Fig. 6은 공급액의 유속이 20 L/hr일 때, 열손실을 감안하여 측정된 온도강하값 ΔT_m 와 플럭스로부터 계산한 최대 온도강하값 ΔT_{max} 를 나타낸 그림이다. 온도가 증가할수록 플럭스가 증가하므로 상전이에 필요한 에너지는 증가하게 되고 최대 온도강하값도 증가한다. 반

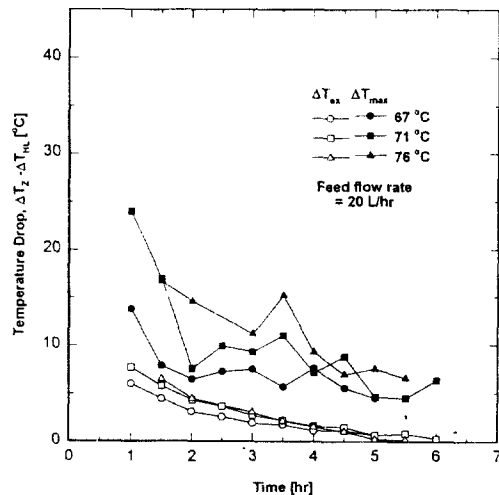


Fig. 6. Temperature drop as a function of time with varying feed temperature.

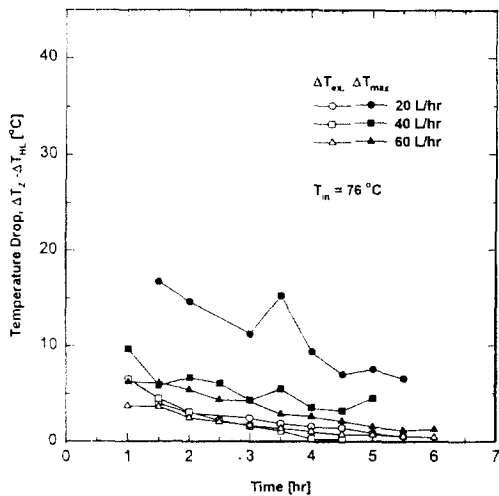


Fig. 7. Temperature drop as a function of time with varying feed flow rate.

면 공급액의 유속변화에 대한 영향은 Fig. 7에서 볼 수 있다. 그림에서 보듯이 유속이 증가할수록 최대 온도강하값은 감소하며 측정된 온도강하값도 감소하는 경향을 보인다. 그러나 최대 온도강하값의 감소폭이 실제 온도강하값의 감소폭보다 상대적으로 크기 때문에 열공급비의 변화를 예상할 수 있다. 이 그림으로부터 식 (6-a)를 이용하여 열공급비를 계산할 수 있는데 공급액의 유속이 열공급비에 미치는 영향을 Fig. 8에서 보다 명확하게 볼 수 있다. 그림으로부터 열공급비는 유속이 증가할수록 커짐을 알 수 있다. 공급액의 유속이 증가할수록 모듈내 온도강하가 적어지므로 투과액의 상전이에 필요한 에너지 공급의 구동력을 계속 유지시킬 수 있기 때문이다. 또한 공급액의 농도가 증가할수록 열공급비가 감소하는 경향을 보인다. 열공급비의 감소는 열변환비의 상대적 증가를 의미하는데 에탄올이 농축될수록 물의 투과플럭스가 감소하고 이로 인한 막간 온도차가 작아져서 공급액으로부터의 열전달 구동력이 감소하기 때문이다. 열공급비의 감소는 계의 열손실이 줄어들음을 의미하므로 공급액의 유속을 증가시키는 것은 물질전달의 증가효과와 함께 열손실 감소라는 두 가지 장점을 갖는다. 공급액의 온도에 대한 영향은 Fig. 9에서 볼 수 있다.

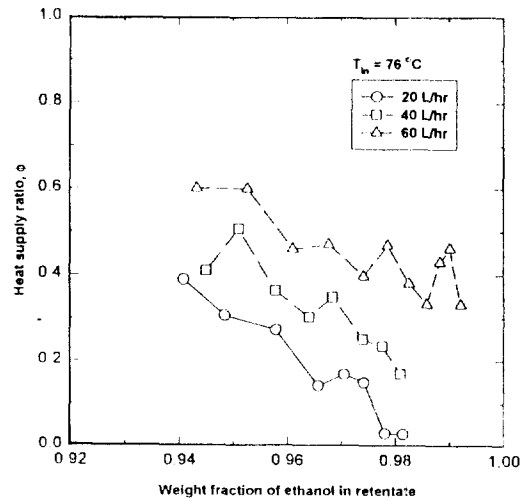


Fig. 8. Influence of feed flow rate on heat supply ratio.

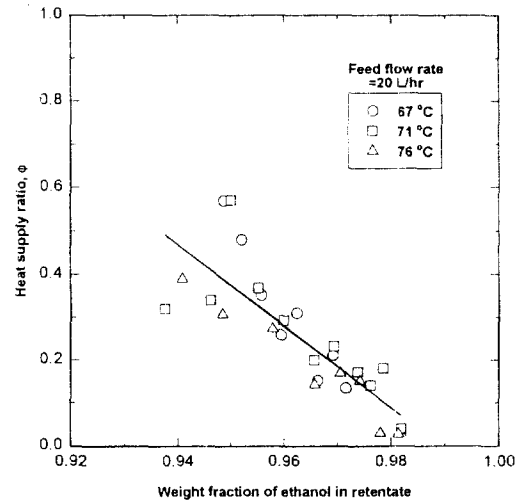


Fig. 9. Influence of feed temperature on heat supply ratio.

공급액의 농도에 대한 영향은 Fig. 8에서와 동일한 경향을 나타내고 있다. 반면에 공급액 온도에 대한 영향은 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 공급액의 온도가 증가할수록 투과플럭스가 증가하여 상전이에 필요한 에너지가 증가하지만 막하단의 온도강하가 충분한 열전달 구동력으로 작용하기 때문에 열공급비의 변화는 거의 없게 된다. 따라서 공급액의 온도를 증가시켜 조업하는 것은 플럭스가 증가한 만큼 공급열의 증가를 가져온다. Fig. 10은 투과증발 모듈로부터 나오는 유출액의 온도강하의 변화를 투과플럭스의 증가에 따라 나타난 것이다. 유출액의 온도강하는 공급액의 온도변화에는 큰 차이를 보이지 않지만 공급액의 유속에는 민감한 것으로 나타나고 있다. 유속이 증가할수록 동일한 플럭스값을 나타내면서 온도강하는 점점 줄어들고 있다.

4.3. 열공급비의 영향

열공급비가 모듈내 온도구배에 미치는 영향을 계산하여 Fig. 11에서 나타내었다. 여기서 공급액의 유량은 20 L/hr이고 공급액의 온도는 76°C였다. Fig. 11에서 보듯이 ϕ 값이 증가할수록 유출액의 온도강하가 커짐을 알 수 있다. 열공급비 ϕ 는 식 (6)에서 이미 정의한 것과 같이, 열공급비가 커진다는 것은 투과액이 증발하는데 필요한 열

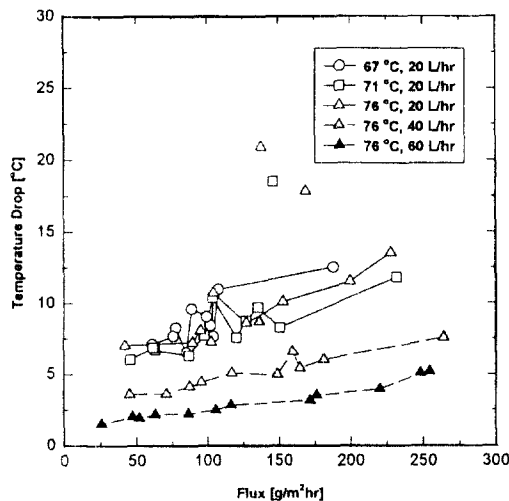


Fig. 10. Temperature drop as a function of flux at various conditions.

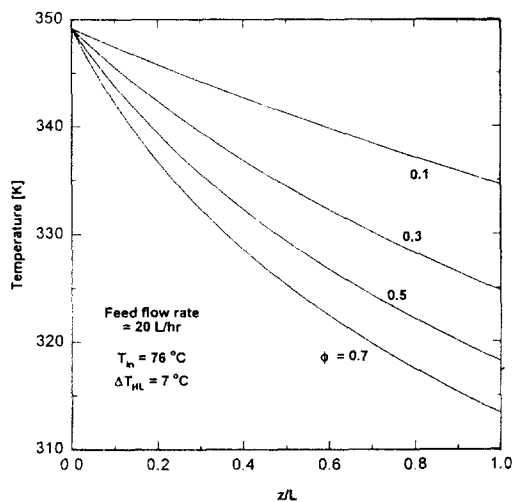


Fig. 11. Temperature profile along the longitudinal direction with varying heat supply ratio.

에너지를 모듈내를 통과하는 유입액으로부터 더 많이 공급받는다는 것을 의미한다. 따라서 열공급비가 커질수록 모듈내 입구로부터 출구로의 온도구배는 더욱 커지게 된다. 위의 조건에서 ϕ 가 0.1일 때는 약 15°C 정도의 온도강하가 일어났지만, ϕ 가 0.3일 때는 약 25°C, ϕ 가 0.5일 때는 약 31°C 정도의 온도강하가 일어났다. 모듈내 온도강하로 인한 물질전달속도의 변화를 Fig. 12에서 보여주고 있다. 출구로 갈수록 모듈내부의 온도가 감소하면서 물질전달계수는 감소한다. 물질전달계수의 감소폭은 열공급비가 작아질수록 증가하여, ϕ 값이 0.7인 경우 출구근처에서의 물질전달계수는 입구에서의 20% 정도 밖에 못 미치게 된다.

4.4. 공급액 온도의 영향

Fig. 13은 공급액의 온도에 따라 모듈내 온도변화를 나타낸 그림이다. 공급액의 온도가 증가할수록 온도강하폭은 점점 커지고 있음을 볼 수 있다. 공급액의 온도가 62°C일 때의 온도강하는 약 17°C였으나 67°C일 때는 20°C, 71°C일 때는 22°C, 그리고 76°C일 때는 약 25°C의 온도강하가 일어났다. 이렇게 공급액의 온도가 증가할수록 모듈내 온도강하가 커지는 이유는 상전이에 필요한 에너지가 더 많이

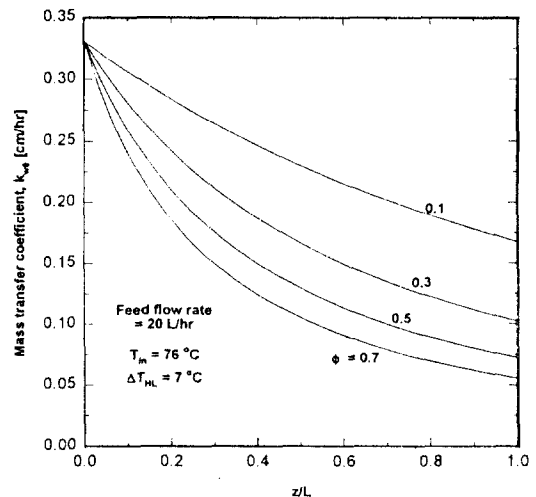


Fig. 12. Mass transfer coefficient along the longitudinal direction with varying heat supply ratio.

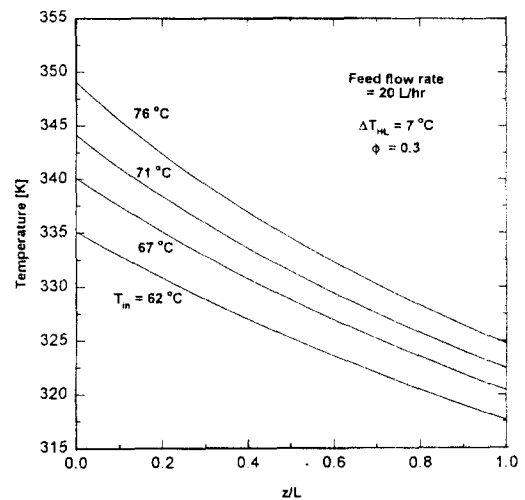


Fig. 13. Temperature profile along the longitudinal direction with varying feed temperatures.

Table 2. The fluxes expected by Eq. (9) and calculated by Eq. (10) at various temperatures ($\phi=0.3$, flow rate=20 L/hr, $\Delta T_{mL}=7^{\circ}\text{C}$)

Temperature(°C)	Flux(kg/m²·hr)		Ratio of B to A
	Expected ^A	Calculated ^B	
62	0.0884	0.0566	0.64
67	0.1122	0.0685	0.61
71	0.1352	0.0790	0.58
76	0.1695	0.0935	0.55

필요하기 때문이다. 즉 공급액의 온도가 높아지면 그만큼 투과액이 증가하게 되고 상전이에너지가 더 필요하게 된다. 따라서 동일조건에서 공급액의 온도가 증가할수록 모듈내 온도강하는 커지게 되는 것이다.

Table 2에서 공급액의 온도에서 기대되는 플럭스와 온도강하를 고려하여 계산된 플럭스를 비교하였다. 각 조건에서의 플럭스 감소폭은 온도가 증가할수록 두드러짐을 볼 수 있다. 공급액의 온도가 62°C일 때는 기대되는 플럭스의 약 64% 정도를 얻었지만, 76°C에서는 약 55% 밖에 얻지 못한다. 따라서 원하는 플럭스를 얻기 위해 조업

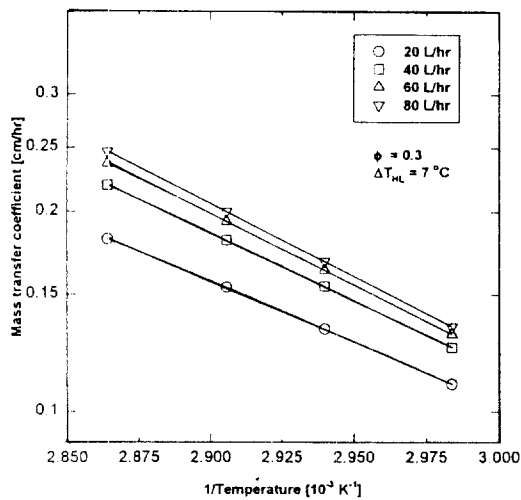


Fig. 14. Temperature dependence of mass transfer coefficient with varying feed flow rate.

온도를 높일 경우 예상되는 온도보다 더 높은 온도로 조업하여야 한다. 또한 증가시켜야 할 온도폭은 조업온도가 증가할수록 커짐을 알 수 있다.

Fig. 14에서 물질전달계수를 Arrhenius 도식으로 나타내었다. 이때 횡축 변수는 공급액의 온도로 나타내었다. 이 그림에서의 기울기는 막을 투과증발하는데 필요한 활성화에너지로 관찰되는 값이다. 공급액의 유속이 감소할수록 기울기가 약간 감소하는 경향을 나타내는데, 이것은 모듈내 온도강하의 영향에 의한 것이다. 높은 온도에서의 조업이 낮은 온도에서의 조업에 비해 공급액 유속에 대한 영향을 약간 크게 받는다는 것을 의미한다. 공급액의 유속이 감소할수록 모듈내 온도강하가 커져 실제 물질전달계수는 예상치보다 작은 값을 나타내게 된다.

4.5. 유속의 영향

Fig. 15는 유속의 변화에 따른 모듈내 z-방향으로의 온도구배를 나타낸 그림이다. 공급액의 온도가 76°C일 때 유속이 증가할수록 온도강하는 줄어들고 있다. 공급액의 유속이 증가할수록 투과액에 공급되어야 할 증발열을 더 많이 분배할 수 있어 모듈로부터 나오는 유출액의 온도는 덜 감소한 상태가 된다. 따라서 Fig. 15에서 볼 수 있듯이 공급액의 유속이 20 L/hr인 경우 온도강하는 약 25°C였지만, 유속이 증가하여 80 L/hr인 경우에는 약 13°C 정도의 온도강하가 일어났을 뿐이다. 이러한 현상은 이미 앞에서 보여준 Fig. 14로 잘 알 수 있다. 실제로 활성화 에너지는 유속에 따라 변화하는 값은 아니지만, 이 그림에서 보듯이 공급액의 온도가 증가할수록 기울기가 증가하는 정도가 유속의 증가에 따라 더 커지는 것으로 관찰된다. 즉 유속이 감소할수록 모듈내 온도강하가 더욱 커져 실제 물질전달계수는 예상치보다 작은 값을 나타내게 되고, 활성화 에너지는 유속이 증가할수록 커지는 경향을 나타내게 된다.

일반적으로 온도에 따른 투과액의 플렉스의 종속성은 지수함수로 나타나므로, 유속의 증가에 대한 온도강하의 저하는 낮은 유속일 때와 비교하여 상대적으로 높은 플렉스를 보여준다. 온도가 가장 높은 유입부에서의 플렉스가 가장 크고 모듈내를 진행하면서 플렉스는 감소한다. 유속이 증가할수록 모듈내 온도강하가 커지므로 플렉스의 감소폭도 증가한다. 실제로 모듈내 각 지점에서의 플렉스는 측정이 곤란하여 실험상으로는 총 투과량에 의해 계산되는 플렉스를 얻게 된다. 따라서 공급액의 유속변화는 막상부에서의 물질전달저항

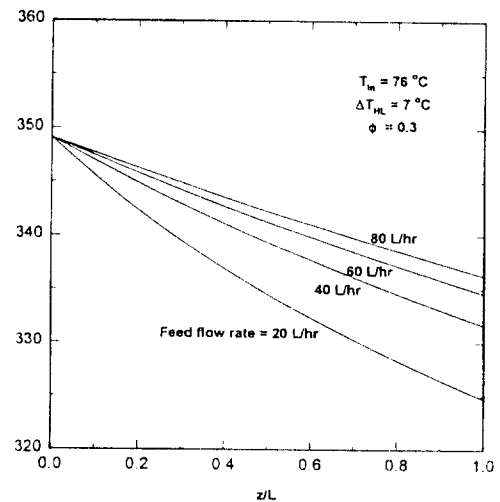


Fig. 15. Temperature profile along the longitudinal direction with varying feed flow rate.

의 변화뿐만 아니라, 상전이 필요한 에너지 공급분배에 의해 나타나는 온도강하차이를 통해 투과플렉스를 변화시킬 수 있다.

4.6. 겉보기 농도분극

막공정에서 유속이 물질전달에 미치는 영향은 많은 사람들에 의해 연구되어 왔다. 또한 투과증발에서의 현상도 많은 관심을 가지고 연구되어 왔다[4-10]. 이들이 밝힌 공통된 결론은, 플렉스가 크고 선택성이 좋은 막을 사용할 경우, 막상부 벌크에서의 농도분극이 유속이 증가함에 따라 완화되어 물질전달 저항의 감소를 가져와 플렉스가 증가한다는 것이다. 즉 유속은 투과증발의 수차, 막내확산, 증발이라는 세단계에 미치는 영향은 적지만 벌크에서의 확산에 영향을 준다는 것이다. 따라서 이러한 현상은 투과증발공정이 아닌 플렉스가 큰 다른 막공정에서는 많이 나타난다. 그러나 본 연구에서 이미 보여준 바와 같이 유속의 변화가 벌크에서의 확산에만 영향을 주는 것이 아니라 모듈 전체의 온도구배를 변화시켜 수차, 막내확산 그리고 증발 모든 단계에 영향을 줄 수 있음을 보였다. 유속에 의한 온도분포의 변화가 물질전달에 미치는 영향을 겉보기 농도분극으로 정의하여 실제 농도분극에 의한 물질전달과 비교할 수 있다.

일반적으로 Sh수는 Re수, Sc수 그리고 모듈구조의 함수로 나타낼 수 있는데[11] 열공급비도 함께 고려되어야 한다.

$$\frac{kd}{D} = Sh = f(Re, Sc, \text{geometry}, \mu_m/\mu_b, \phi) \quad (12)$$

열공급비가 일정하다고 가정했을 때, 유속이 증가할수록 모듈내 온도강하가 줄어들게 된다. 따라서 온도강하만큼 물질전달계수가 감소하지만, 유속이 낮을 때보다는 상대적으로 적게 감소한다. 즉 온도강하를 고려하지 않은 상태에서 제시된 Re수와 Sh수의 관계는 열공급비 ϕ 가 0일 때에 해당되며 ϕ 가 어떤 값을 가질 경우 Sh수는 유속에 의한 농도분극저항의 변화뿐만 아니라 온도강하에 의한 물질전달계수값의 변화에 의해서도 영향을 받게 된다. 이들 변수들은 일반적으로 지수함수의 형태로 표현되고 있다.

$$Sh = aRe^b Sc^c (L/d)^d (\mu_m/\mu_b)^e \\ = \text{const. } u^f \quad (13)$$

Fig. 16은 열공급비를 고려한 경우의 유속에 따른 물질전달계수의 변화를 보여주고 있다. 식 (13)에서 밝힌 바대로 Fig. 16에서의 기울기

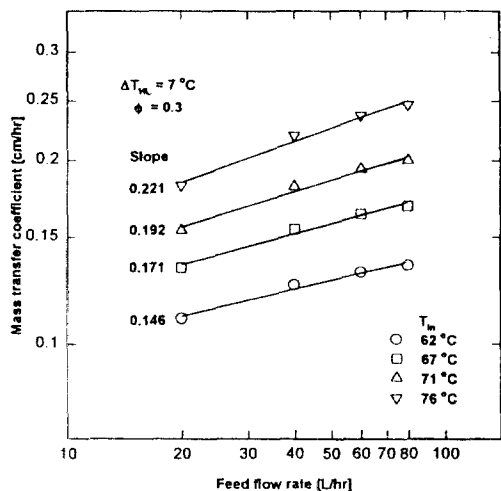


Fig. 16. Feed temperature dependence of mass transfer coefficient as a function of feed flow rate.

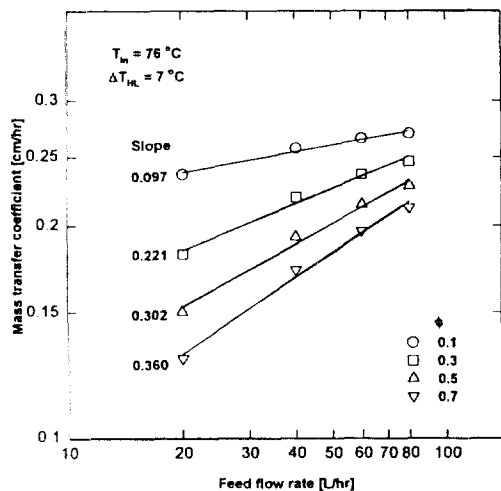


Fig. 17. Heat supply ratio dependence of mass transfer coefficient as a function of feed flow rate.

는 Sh수와 Re수의 관계를 말해준다. 그림에서 62°C에서의 평균기울기는 0.146으로 이론적으로 알려진 $Sh \propto Re^{1/3}$ [10]의 약 44% 정도의 영향을 미치고 있음을 보여준다. 온도가 증가할수록 그 효과는 점점 증가하여 76°C에서는 약 66% 정도까지 영향을 미치게 된다. 즉 유속의 변화가 물질전달에 미치는 영향은 막상단의 벌크내 농도분극을 줄임으로써 얻는 이득뿐만 아니라 모듈내 온도강하를 줄임으로써 얻는 이득이 동시에 나타난다. 따라서 상전이가 없는 다른 막공정에서 이론적으로 구해진 Sh수와 Re수의 관계는 투과증발에서 적용하는데 문제가 생길 수 있다. 그리고 실제 조업조건으로 설정되는 고온에서의 편차는 더 커진다.

Fig. 17은 물질전달계수의 유속에 대한 종속정도가 열공급비에 따라 차이가 있음을 보여주고 있다. 열공급비가 커질수록 유속의 증가에 따른 물질전달계수의 증가폭이 현저히 증가한다. ϕ 가 0.1일 때의 평균기울기는 0.097이었지만 ϕ 가 0.7일 때는 0.360으로 Sh수와 Re수의 관계지수 1/3보다도 큰 값을 나타낸다. 따라서 투과증발은 다른 막공정과는 달리 유속의 증가가 농도분극을 해소함으로써 물질전달 향상을 가져오는 것이 아니라 상전이에 의한 온도강하에 영향을 미쳐 물질전달에 영향을 미칠 가능성이 충분히 존재한다.

5. 결 론

투과증발 공정에서 투과액의 상전이에 의한 모듈내 온도강하가 물질전달에 미치는 영향을 열공급비를 정의하여 설명하였으며 이를 통하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) 파일롯 투과증발장치를 이용한 에탄올 탈수공정에서 모듈내 온도강하를 측정하여 열공급비를 계산하였다. 열공급비는 조업조건에 따라 0.03-0.7의 값을 보였다. 이때 공급액의 유속이 증가할수록 열공급비는 감소하였으며 온도에는 큰 영향을 받지 않았다.

(2) 열공급비가 커질수록 모듈내 입구로부터 출구로의 온도구배는 더욱 커졌다. 이로 인해 물질전달계수의 감소폭이 증가하였다.

(3) 공급액의 온도가 증가할수록 모듈내 온도강하폭은 점점 증가하며 이는 투과액의 상전이에 필요한 에너지가 더욱 요구되기 때문이다. 즉 공급액의 온도가 증가하면 투과액의 플럭스가 증가하고 동일조건하에서 이에 필요한 에너지공급으로 모듈내 온도강하가 더욱 심화된다. 따라서 원하는 플럭스를 얻기 위해 조업온도를 높일 경우, 예상된 조업온도보다 더 높은 온도로 조업하여야 한다.

(4) 상전이가 없는 다른 막공정에서는 공급액의 유속변화는 농도분극에만 영향을 미치게 되지만, 투과증발에서는 막상부의 농도분극에 영향을 미치는 동시에 모듈내 온도구배를 변화시켜 외부에서 관찰하기에 농도분극의 변화를 보이게 한다. 이 현상은 공급액의 온도와 열공급비가 증가할수록 현저히 나타났다.

(5) 따라서 공급액의 유속변화는 막상부에서의 물질전달저항의 변화뿐만 아니라, 상전이 필요한 에너지 공급문제에 의해 나타나는 온도강하차이를 통해 투과플럭스를 변화시킬 수 있다. 이러한 현상은 상전이가 없는 다른 막공정에서는 전혀 고려의 대상이 되지 않았지만, 투과증발과 같이 상전이가 존재하는 공정에서는 간과할 수 없을 것을 보여준다.

감 사

본 연구는 에너지자원기술개발지원센터에서 시행한 에너지절약 기술개발사업과 한국과학기술원 기본연구과제 지원에 의해 수행된 결과일부이며, 이에 감사를 드립니다.

사용기호

A	: surface area [m ²]
C	: concentration [kg/m ³]
C _p	: heat capacity [kcal/kgK]
D	: diffusivity [m ² /hr]
E	: activation energy [kcal/mol]
F	: feed flow rate [L/hr]
dH _v	: heat of vaporization [cal/g]
h	: height of channel [m]
J	: flux [kg/m ² hr]
k	: mass transfer coefficient [m/hr]
L	: length of channel [m]
l	: width of channel [m]
m	: number of membrane contacted with retentate in one channel
n	: number of membrane
P	: permeation rate [kg/m ² hr]
Q	: heat loss [cal/hr]
R	: gas constant [1.987 cal/molK]
Re	: Reynolds number, $2\mu P F / n\mu$ [-]

Sc : Schmidt number, $\mu/\rho D$ [-]
 Sh : Sherwood number, $2kl/D$ [-]
 T : temperature [K]
 w : weight fraction
 y : vertical distance from the membrane surface [m]
 z : axial distance from the inlet [m]

o : overall
 out : outlet
 p : permeate
 w : water

그리스 문자

θ : heat transition ratio defined by Eq. (5)
 ρ : density [kg/m^3]
 ϕ : heat supply ratio defined by Eq. (6)
 μ : viscosity [kg/mhr]

상첨자

b : bulk phase
 d : downstream side of the membrane
 f : feed
 p : permeate

하첨자

i : i-th channel
 in : inlet
 ex. : experimental
 HL : heat loss
 max : maximum

참고문헌

1. Rautenbach, R. and Albrecht, R.: *J. Memb. Sci.*, **7**, 203(1980).
2. Rautenbach, R. and Albrecht, R.: *J. Memb. Sci.*, **25**, 25(1985).
3. Daubert, T. E.: "Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, 421, 1985.
4. Mattiasson, E. and Sivik, B.: *Desalination*, **35**, 59(1980).
5. Psaume, R., Aptel, Ph., Aurell, Y., Mora, J. C. and Bersillon, J. L.: *J. Memb. Sci.*, **36**, 373(1988).
6. Raghath, B. and Hwang, S.-T.: *J. Memb. Sci.*, **65**, 147(1992).
7. Gref, R., Nguyen, T. Q. and Neel, J.: *Sep. Sci. Techn.*, **27**(4), 467 (1992).
8. Dotremont, C., Van den Ende, S., Vandommele, H. and Vandecasteele, C.: *Desalination*, **95**, 91(1994).
9. 원장목, 하백현 : 화학공학, **33**(6), 756(1995).
10. Aimar, P., Howell, J. A., Clifton, M. J. and Sanchez, V.: *J. Memb. Sci.*, **59**, 81(1991).
11. Howell, J. A., Sanchez, V. and Field, R. W.: "Membranes in Bio-processing-Theory and Applications", Chapman & Hall, Cambridge, 1993.