

## Polyelectrolyte 흡착에 의한 규조토 여과조제의 여과 특성 개선

윤석호 · 나종복 · 박은영 · 서동석

충남대학교 공과대학 화학공학과  
(1989년 8월 2일 접수, 1989년 10월 18일 채택)

### Improvement of Filtration Characteristics of Diatomite Filter-Aid by Polyelectrolyte Adsorption

S.H. Yoon, J.B. Nah, E.Y. Koag, and D.S. Seo

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University

(Received 2 August 1989; accepted 18 October 1989)

#### 요 약

C.M.C, gelatine, polyacrylamide 등을 표면흡착시킨 국산 규조토 여과조제를 vacuum leaf-filter에 precoating 시켜 희박한 ink 및 coffee 현탁액을 여과하여 그 결과를 비교하였다.

실험결과, 규조토에 대한 polyelectrolyte류의 농도비가 증가함에 따라 흡착량은 증가하였고 흡착평형 농도와 흡착량의 관계는 Freundlich 식에 잘 일치하였다.

Polyelectrolyte를 흡착시키지 않은 규조토를 precoating 하여 여과하였을 경우는 여과분리가 불가능했던 미세한 입자까지도 polyelectrolyte를 흡착시킨 규조토로 precoting 하여 여과함으로써 미세입자를 제거할 수 있었다.

Polyelectrolyte의 흡착량이 증가함에 따라 여액의 현탁도는 그만큼 더 개선되었고 polyelectrolyte를 흡착시킨 규조토를 precoating 하여 여과에 사용한 경우, 여과속도는 감소하였다.

**Abstract**—Diatomite filter-aids coated with polyelectrolytes such as C.M.C, gelatine and polyacrylamide is adsorbed, were used in the vacuum precoat filtration of dilute ink and coffee slurries.

The amount of adsorbed polyelectrolytes increased proportionally with the ratio of polyelectrolyte/diatomite, and the relation of adsorption equilibrium concentration and adsorption amount is well fitted with Freundlich equation.

The polyelectrolyte adsorption on diatomite enabled to filter out ultrafine particulate matter which would otherwise call for much finer grades of diatomite.

The turbidity of filtrate was improved with increasing amount of polyelectrolyte adsorbed. The polyelectrolyte adsorption on diatomite decreased the filtration rate.

#### 1. 서 론

산업이 발달함에 따라 화학공장, 식품공장 및 제약공장 등에서 고-액분리를 위하여 사용되는 여과공정은 그 수요가 급증하고 있으며, 특히 공해방지 및 환경보

호의 차원에서 여과공정이 다양하게 사용되어 왔다.

다량의 고-액분리를 효과적으로 실시하기 위한 방법으로 여과조제의 사용은 이미 널리 알려져 있으며, 새로운 여과조제의 개발 및 품질개선 그리고 여과조제의 효율적인 사용방법 등에 관한 연구가 진행되어 왔다

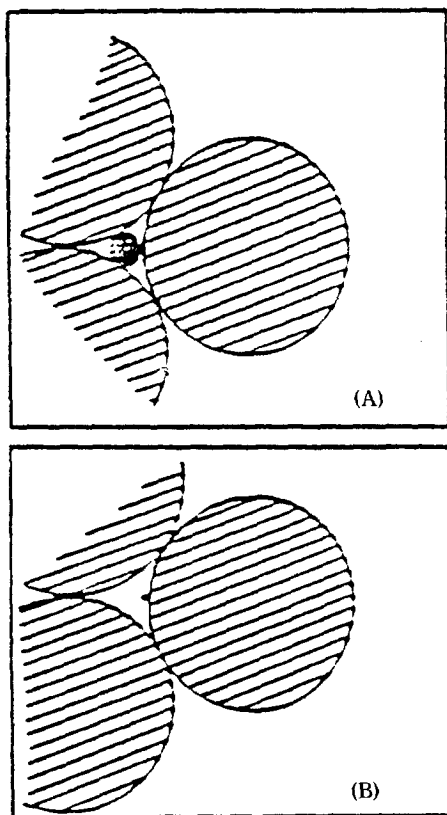


Fig. 1. Mechanisms of suspended solids removal.

[1-3].

입자의 평균 직경이 20-40  $\mu\text{m}$ 인 규조토 여과조제로 precoat 층을 형성시키면 규조토 여과조제층에 직경이 4-9  $\mu\text{m}$  정도인 미세한 모세관이 존재하게 된다[4]. 이러한 여과조제 precoat 층을 여과매체로 하여 현탁액을 여과하면 Fig.1의 (A)에서 볼 수 있는 바와 같이 모세관의 직경보다 큰 현탁입자는 straining 작용에 의하여 분리되지만, Fig.1의 (B)에서와 같이 모세관의 직경보다 아주 미세한 입자는 straining 작용에 의하여 분리되기는 어렵다.

이와 같은 아주 미세한 입자까지도 분리 제거하여 고도의 청정한 여액을 얻으려면 훨씬 더 미세한 여과조제로 precoat 층을 형성시켜 여과조제층에 보다 더 미세한 모세관을 형성시키거나 미세한 세공구조를 갖는 membrane filter를 사용하여 여과시켜야 한다.

그러나 미세한 여과조제를 생산하려면 분쇄 및 분리 분급 공정에서의 생산원가 상승요인이 유발된다. 그리고 미세한 세공구조의 membrane filter를 사용하여 이와 같은 미세입자를 분리하게 되려면 현탁입자에 의

하여 membrane filter의 미세한 세공이 즉시 폐색되어 여과저항이 급격히 증가하므로 여과속도가 현저하게 감소하게 되는 등의 문제가 야기된다.

따라서 이와 같은 여과과정상의 난점을 해결하고 원가 상승요인을 감소하면서 미세한 입자까지도 효율적으로 분리제거하는데 규조토 여과조제를 사용할 수 있도록 polyelectrolyte를 표면흡착시켜 여과 성능을 개선하는 연구가 진행되어 왔는데[5], 규조토에 polyelectrolyte를 흡착시키면 Fig.1의 (B)와 같이 모세관 직경보다 아주 미세한 입자까지도 polyelectrolyte 흡착에 의하여 분리 제거할 수 있다.

규조토에 polyelectrolyte를 흡착시켜 여과조제로 사용하는 연구로는 Burns[5] 등이 규조토에 polyalkyl polyamine을 흡착시켜 clay와 instant coffee의 여과를 비교 실험하였으며, Welday와 Baumann[6]은 polyacrylamide 등을 규조토에 흡착시켰을 때의 여과저항 변화 등에 관한 연구를 하였다.

그러나 국산 규조토에 polyelectrolyte를 흡착시켜 규조토 여과조제의 품질개선을 시도한 연구는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 국산 규조토에 sodium carboxymethyl cellulose(CMC), gelatine, polyacrylamide와 같은 polyelectrolyte를 표면흡착시켜 여과 실험을 행하였다. 규조토에 대한 polyelectrolyte의 비율과, 온도 등에 따른 흡착량의 변화를 고찰하였고, 이를 precoating시켜 진공여과실험을 하여 여액의 현탁도, 여과속도 등의 여과조제의 성능 개선효과를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. Polyelectrolyte 흡착실험

본 연구의 실험은 규조토에 polyelectrolyte를 흡착시키는 실험과 polyelectrolyte 흡착에 의한 규조토 여과조제의 성능 개선 정도를 확인하기 위한 진공여과실험, 현탁도 측정실험 등으로 대별된다.

Polyelectrolyte로는 Sodium Carboxymethyl Cellulose(CMC), gelatine, polyacrylamide를 사용하였다. 실험변수로는 P/D 비율(Polyelectrolyte per gram of diatomite)과 흡착온도, 교반속도, 흡착시간 등으로 하였다. 예비실험을 통하여 교반속도(rpm), 흡착시간, 규조토의 충전량(loading amount) 등의 적정조건을 결정하였다.

1000 ml의 3구 flask에 400 ml의 증류수를 넣은 후, flask를 항온조속에 설치하여 일정한 온도로 유지

시키고, polyelectrolyte를 넣어 완전히 용해시켰다. 이때 증류수의 증발을 방지하기 위하여 냉각수를 환류 냉각기로 순환시켰다. 교반속도를 적절하게 유지하면서 규조토를 넣고 일정시간 동안(15분 정도) 교반하면서 흡착시켰다.

흡착시킨 규조토를 여과지(Toyo A5)를 사용하여 여과시키고 미반응의 부착된 polyelectrolyte를 흡착 온도와 같은 온도의 증류수로 수 회에 걸쳐 충분히 세척한 후 circulation oven 속에 넣어, polyelectrolyte의 분해를 방지하기 위하여 polyelectrolyte의 분해 온도보다 낮은 온도(30-50°C)에서 건조하여 여과 실험에 사용하였다.

각 실험조건에서의 흡착량을 측정하기 위하여 polyelectrolyte를 증류수에 용해시킨 후 규조토와 교반하여 흡착시키고 원심분리하여 상청액(supernatant)의 농도를 측정하였다. 상청액의 농도는 상청액의 무게와 상청액을 건조시켜 polyelectrolyte만이 잔류하고 있을 때의 무게의 차로부터 계산할 수 있었다. 이와 같이 흡착 후의 상청액의 농도를 구하여, 흡착 전의 원액의 농도와 차이로부터 흡착량을 계산할 수 있었다.

## 2-2. 진공여과실험

Polyelectrolyte의 흡착에 의한 규조토 여과조제의 품질개선 정도를 측정하기 위하여 진공여과실험과 여액의 현탁도 측정실험을 행하였다. 진공여과실험은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 3방코크를 통해 진공호스로 leaf-filter와 연결된 2개의 graduated cylindrical filtrate flask와 leaf-filter는 diaphragm 펌프로 진공상태가 되도록 하여 행하였다. Vacuum은 electromagnetic valve를 연결한 전자진공제어기에 의해 조절되며 vacuum controller나 magnetic valve에 액체가 흘러 들어가는 것을 막기 위해 shut off 코크가 부착된 액체트랩을 설치하였다. Leaf-filter는 여과하여야 할 slurry에 가만히 넣어 전체적으로 잠기게 하고 슬러리는 여과가 진행되는 동안 부유입자가 가라앉는 것을 방지하기 위해 적당하게 연속적으로 교반하였다. Leaf-filter의 면적은 7.9 cm×11.6 cm 되는 것을 사용하였다.

정밀 여과 성능에 의한 품질개선 정도를 측정하기 위하여 polyelectrolyte를 흡착시킨 규조토 여과조제로 4-8 wt% slurry를 만들어 두께가 3 mm인 precoat층을 형성시킨 다음 이것을 여과매체로 하여 20-25 ppm의 ink 현탁액과 680-720 ppm의 coffee 현탁액

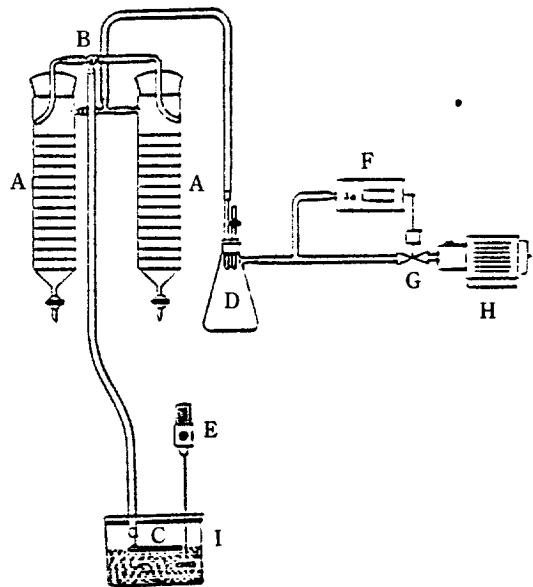


Fig. 2. Setup for small-scale vacuum leaf filtration.

- A : Graduated filtrate flasks
- B : 3-way cock
- C : Leaf filter
- D : Liquid trap with shut off-cock
- E : Agitator
- F : Electronical vacuum controller
- G : Electromagnetic valve
- H : Diaphragm vacuum pump
- I : Slurry container

을 여과하였는데 현탁입자의 크기는  $1\mu\text{m}$  이하였다.

여액의 현탁도 측정을 위하여 graduated cylindrical filtrate flask에 filtrate line을 추가로 설치하여 45개의 여액 채취병을 연결하였고 각각의 여액 채취병으로부터 2분마다 여액을 채취하였다.

현탁액 및 여액의 현탁도를 측정하기 위하여 먼저 ppm 단위의 현탁액의 transmittance를 측정하여 농도와 transmittance의 관계를 구하였다. 그리고 여액의 transmittance를 측정하여 농도와 transmittance의 관계로부터 여액의 현탁도를 구하였다. 이때 transmittance는 Spectrometer(Spectronic 20, Milton Roy, NY)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Polyelectrolyte 흡착

규조토에 대한 CMC와 gelatine의 양을 변화시키

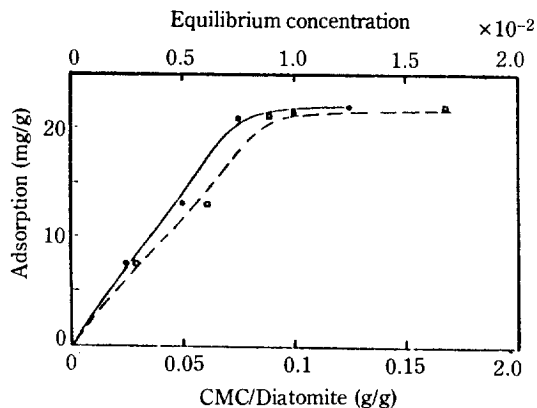


Fig. 3. Adsorption isotherm of CMC on diatomite (70°C).

● : CMC/Diatomite vs. adsorption  
□ : Equilibrium concentration vs. adsorption

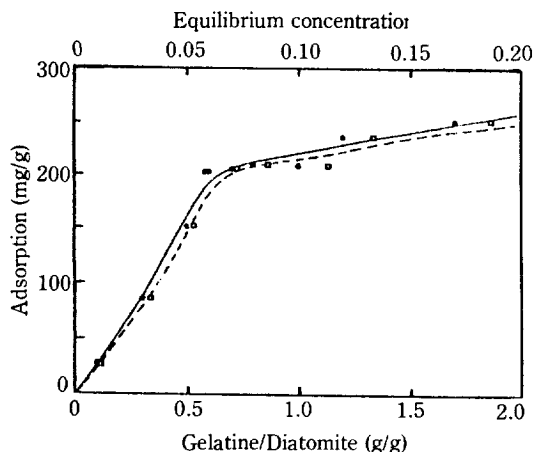


Fig. 4. Adsorption isotherm of gelatine on diatomite (60°C).

● Gelatine/Diatomite vs. adsorption  
□ Equilibrium concentration vs. adsorption

면서 흡착실험을 한 결과, 건조토 1g 당 흡착량의 변화를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. Fig. 3과 4에서 볼 수 있듯이 건조토에 대한 CMC와 gelatine의 비가 증가함에 따라 흡착량이 급격히 증가하다가 완만하게 증가하고 있다. 이와 같이 흡착량이 완만하게 증가하는 이유는 건조토 표면적이 일정하므로 흡착될 수 있는 양에 대한 제한요소로 작용하기 때문으로 판단된다.

흡착 평형 농도와 흡착량의 관계는 식 (1)과 같이 Freundlich equation으로 나타낼 수 있다[7].

$$A = KC_e^{1/n} \quad (1)$$

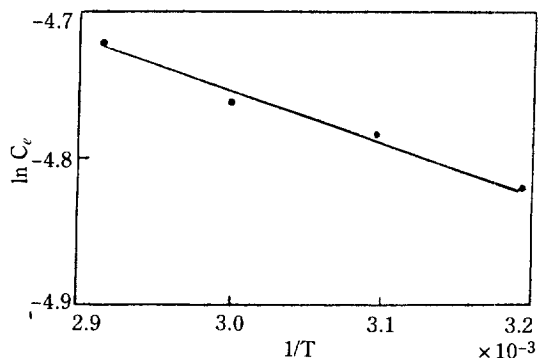


Fig. 5. Plot of Clausius-Clapeyron (CMC/diatomite = 0.075).

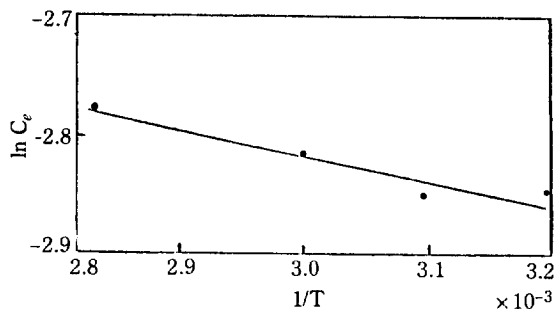


Fig. 6. Plot of Clausius-Clapeyron (gelatine/diatomite = 0.6).

여기서  $A$ 는 흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 평형농도, 그리고  $K$ 와  $n$ 은 상수이다.

실험 data로부터 최소자승법을 사용하여 상수  $K$ 와  $n$  값을 구하였는데 CMC의 경우  $k=377.6$ ,  $n=1.515$  이었고, gelatine의 경우  $k=1375$ ,  $n=1.220$  이었다. 이때의 correlation coefficient는 CMC의 경우 0.96, gelatine의 경우 0.95로 Freundlich equation에 잘 일치함을 알 수 있었다.

온도에 따른 흡착량의 변화는 식 (2)와 같이 Clausius-Clapeyron equation으로 나타낼 수 있다[20].

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{d \ln C_e}{d(1/T)} \quad (2)$$

여기서  $\Delta H$ 는 엔탈피변화,  $R$ 은 기체상수,  $C_e$ 는 평형농도,  $T$ 는 흡착온도이다. 식 (2)에서 보는 바와 같이  $(1/T)$ 와  $\ln C_e$ 의 graph에서 그 기울기가  $\Delta H/R$ 이므로 온도에 따른 평형농도의 data로부터 고분자 흡착 반응에서의 엔탈피변화를 구할 수 있다.

CMC와 gelatine의 경우 Clausius Clapeyron plot를 각각 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5와 6에

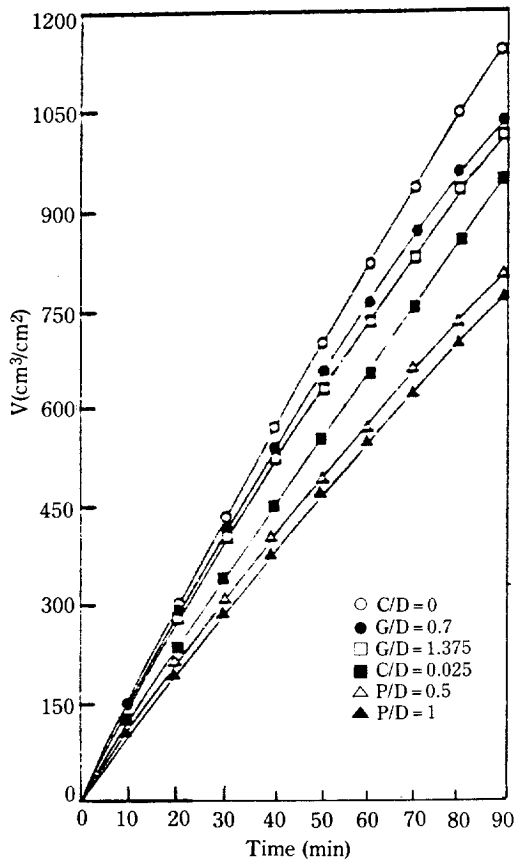


Fig. 7. Effect of polyelectrolyte adsorption on filtration rate.

서 볼 수 있듯이 기울기가 음이므로 흡착반응은 발열임을 알 수 있다. 실험 data로부터 최소자승법으로  $\Delta H$  값을 구하였는데, CMC의 경우는  $H = -0.69 \text{ Kcal/gmolK}$  이었고 gelatine의 경우는  $H = -0.47 \text{ Kcal/gmolK}$  이었다. 이때 correlation coefficient는 각각 0.99, 0.94였다.

### 3-2. Polyelectrolyte 흡착에 의한 규조토 여과조제의 정밀 여과 특성 개선

Fig. 7에 여과시간에 따른 여액량을 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 Polyelectrolyte를 흡착시킨 규조토를 사용한 경우가 Polyelectrolyte를 흡착시키지 않은 규조토를 사용한 경우보다 여액량이 감소하는 것으로 나타나고 있는데, 그 이유는 규조토에 흡착된 Polyelectrolyte가 점성을 갖고 있어 여과 저항을 증가시키기 때문으로 판단된다.

본 실험에서는 leaf filter에 규조토 여과조제의

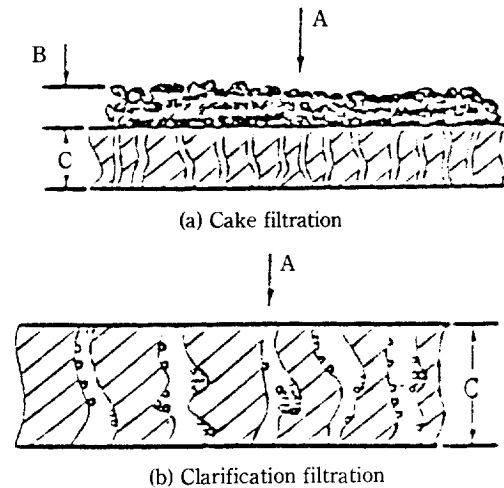


Fig. 8. Types of filtration.

A: Slurry  
B: Filtration cake  
C: Filter medium

precoat 층을 형성시키고, 이것을 여과매체로 하여 현탁액을 여과시켰는데 이 precoat 층(규조토 여과조제의 cake)의 형성은 cake 여과 mechanism(Fig. 8의 a)을, 그리고 현탁액의 여과는 청정 여과 mechanism(Fig. 8의 b)을 따른다고 할 수 있다.

Fig. 8의 (a)는 고체농도가 1 vol% 정도 이상인 slurry를 여과시키는 경우로 여과매체 위에 여과 cake가 형성되면서 여과가 진행된다. 이와 같이 형성된 여과 cake는 미세한 모세관 구조를 갖게 되고 여과매체로 작용하는데, 정압여과의 경우 여과가 진행됨에 따라 여과 cake의 두께가 증가하므로 여과저항이 증가하고 따라서 여과속도는 감소하게 된다.

여과 매체의 모세관의 직경에 비하여 현탁입자가 아주 미세하고 고체농도가 0.1 vol% 정도 이하의 희박한 slurry를 여과시킬 때 보통 여과매체 위에 여과 cake는 형성되지 않고 현탁 입자는 모세관을 통과하다가 포착분리되는 경우가 많기 때문에 여과형태는 Fig. 8의 (b)와 같은 mechanism을 취하게 된다. 정압여과의 경우 여과가 진행됨에 따라 모세관 내부에 포착되는 입자의 수가 증가하므로 모세관의 직경은 감소하게 되고 여과저항이 증가하기 때문에 여과속도는 감소하게 된다 [9].

이와 같이 여과매체의 모세관을 폐색시키는 경우 표준 폐색되며[10], membrane filter를 여과매체로 하여 여과시켰을 때 일어나는 완전폐색의 경우보다 표준 폐색의 경우가 여과속도의 감소현상이 완만하게 나타나므로

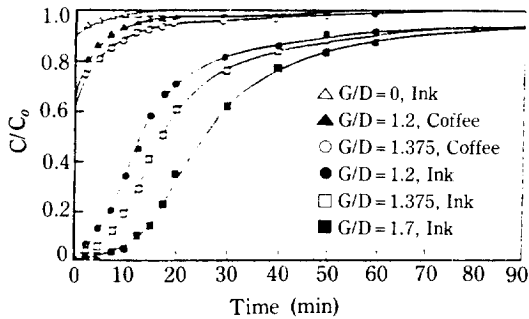


Fig. 9. Breakthrough curves for the removal of ink and coffee by dialite#300 coated with varying amounts of gelatine.

로[11], 다량의 고-액분리라는 측면에서 보면 완전채색의 경우보다 표준채색의 경우가 효율적이라고 하겠다.

Gelatine을 흡착시킨 규조토 여과조제로 precoat-ing 시켜서 ink와 coffee 현탁액을 여과했을 때 여액의 현탁도 개선을 Fig. 9에 나타내었다. 현탁액 원액의 농도  $C_0$ 에 대한 여액의 농도  $C$ 의 비  $C/C_0$  값이 gelatine을 흡착시키지 않은 규조토를 사용한 경우 여과 초기부터 높은 값으로 나타나고 있다. 이는 규조토 여과조제 precoating 층의 모세관 직경에 비하여 현탁 입자가 매우 작기 때문에 straining에 의하여 분리 제거되는 양이 극히 적기 때문으로 판단된다.

이에 비하여 gelatine을 흡착시킨 규조토를 사용한 경우 규조토에 대한 gelatine의 비율( $G/D$ )이 증가할수록  $C/C_0$  값이 더욱 더 낮게 나타나고 있다. 그 이유는  $G/D$ 가 증가함에 따라 여과조제에 의한 현탁입자의 포착분리 효과가 증대하기 때문이다. 현탁액이 coffee 현탁액인 경우보다 ink 현탁액인 경우 여액의 현탁도가 더 큰 폭으로 개선되고 있는데 그 이유는 coffee 현탁액 원액의 농도가 680-720 ppm 인데 비하여 ink 현탁액 원액의 농도가 20-25 ppm로 ink 현탁액이 저농도이기 때문으로 사료된다. 따라서 이와 같은 polyelectrolyte를 흡착시킨 규조토 여과조제를 사용한 정밀여과에서는 현탁액의 농도가 100 ppm 정도 이하인 희박한 현탁액 여과가 적합하다고 하겠다.  $G/D=1.7$ , ink 현탁액의 경우 여과시간 15분 정도까지  $C/C_0$ 가 0.2 이하로 낮게 나타나 80% 이상의 현탁입자를 제거하는 우수한 성능을 보이고 있다.

Fig. 10과 11은 각각 CMC와 polyacrylamide를 흡착시킨 규조토 여과조제를 사용했을 때의 결과를 나타내었다. 모두 gelatine의 경우와 유사한 경향을 나

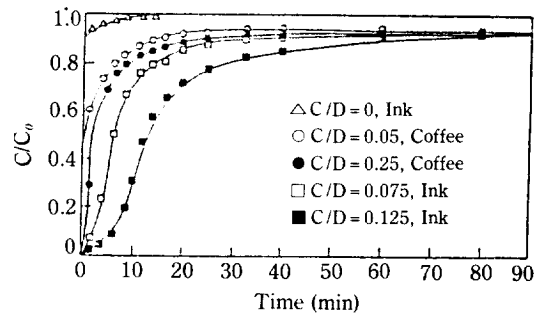


Fig. 10. Breakthrough curves for the removal of ink and coffee by dialite#300 coated with varying amounts of CMC.

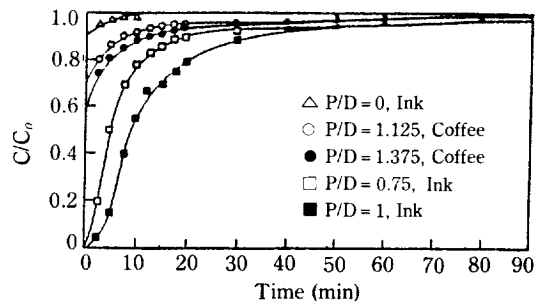


Fig. 11. Breakthrough curves for the removal of ink and coffee by dialite#300 coated with varying amounts of polyacrylamide.

타내고 있다.  $C/C_0$ 가 0.2 이하로 낮게 유지되는 즉, 80% 이상의 현탁입자를 제거할 수 있는 시간을 보면 CMC의 경우가 8분 정도, polyacrylamide의 경우가 5분 정도로 나타나고 있다.

현탁액의 현탁도, 목표하는 여액의 현탁도, 공정의 조업시간, polyelectrolyte 사용량에 따른 원가, 현탁액의 특성 등을 고려하여 적절한 polyelectrolyte의 선정 및 첨가량을 결정해야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

이상과 같은 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 규조토에 대한 polyelectrolyte의 비가 증가함에 따라 흡착량은 증가하였고 흡착평형농도와 흡착량의 관계는 Freundlich 식에 잘 일치하였다.

2. Polyelectrolyte를 흡착시키지 않은 규조토를 precoating 하여 여과하였을 경우 분리가 불가능한 미세한( $1\mu\text{m}$  이하) 입자까지도 polyelectrolyte를 흡착

시킨 규조토를 precoating 하여 여과함으로써 분리 제거할 수 있었다.

3. Polyelectrolyte를 흡착량이 증가함에 따라 여액의 현탁도는 그만큼 더 개선되었다.

4. Polyelectrolyte를 흡착시킨 규조토를 precoating 하여 여과에 사용한 경우 여과속도는 감소하였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## NOMENCLATURE

A	: amount of adsorption [mg/g]
C	: concentration of filtrate [-]
C <sub>o</sub>	: concentration of slurry [-]
C <sub>e</sub>	: equilibrium concentration of adsorption [-]
$\Delta H$	: enthalpy change [kcal/gmol·K]
R	: gas constant
T	: temperature [K]

## REFERENCES

1. Alicatore, A.F. and New, E.L.: *Chem. Eng. Progr.*, **68**, 49 (1971).
2. Culver, R.H.: *Chem. Eng. Progr.*, **71**, 12 (1975).
3. Basso, A.J.: *Chem. Eng.*, **89**, 159 (Apr. 1982).
4. Showa Chemical Industry Co., LTD.: "Radiolite Technical Service-Filtration and Filter-Aid", Tokyo, Japan.
5. Burns, D.E., Baumann, E.R., and Oulman, C.S.: *J. AWWA.*, **68**, 121 (Feb. 1976).
6. Welday, J.M. and Baumann, E.R.: *J. AWWA.*, **71**, 726 (1979).
7. Sato, T. and Ruch, R.: "Surfactant Science Series", (Edited by M.J. Schick and F.M. Fowkes), Vol. 9, p. 31, Marcel Dekker Inc., New York (1980).
8. Patat, F., Killmann, E., and Shiebener, C.: *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 36 (1966).
9. Grace, H.P.: *AIChE J.*, **2**, 307 (1956).
10. Shirato, M., Aragaki, T., and Iritani, E.: *J. Chem. Eng. Japan*, **12**(2), 162 (1979).
11. Yoon, S.H., Nah, J.B., and Cho, W.S.: Proceeding of KICHe Conference, Seoul, April (1989).