

## 라텍스 콜로이드의 여과에 따른 멤브레인 전위의 변화 거동

이상엽 · 전명석<sup>†</sup> · 김재진

한국과학기술연구원 생체재료연구센터  
(1999년 10월 20일 접수, 1999년 12월 20일 채택)

## The Behavior of Membrane Potential Changes During Filtration of Latex Colloids

Sang-Yup Lee, Myung-Suk Chun<sup>†</sup> and Jae-Jin Kim

Biomaterials Research Center, Korea Institute of Sci. and Tech., Seoul 130-650, Korea  
(Received 20 October 1999; accepted 20 December 1999)

### 요 약

하전된 채널에서 외부압력에 의해 전해질 용액의 유동이 있으면 전기이중층(electric double layer)내의 이온흐름에 기인한 계면동전기(electrokinetic) 효과로 흐름전위(streaming potential)가 발생된다. 이 경우, Helmholtz-Smoluchowski 관계식에 의해 막표면에서의 제타전위로 정의되는 멤브레인 전위(membrane potential)를 결정할 수 있다. 콜로이드의 막여과에서, 멤브레인 전위는 현탁입자의 농도, 그리고 전해질 농도로 결정되는 용액의 이온화 세기(ionic strength)와 같은 물리화학적 인자들에 영향을 받는다. 막여과의 진행에 따라 케이크층(cake layer)이 형성되므로, in-situ 멤브레인 전위 측정방식을 새로이 적용하여 여과 시간에 따른 투과플럭스와 멤브레인 전위를 동시에 측정하였다. 라텍스입자의 실험결과, 입자농도가 증가할수록 투과플럭스와 멤브레인 전위가 감소하였다. 이것은, 입자농도가 증가하면서 막표면의 케이크층 성장이 촉진됨에 따라 투과유속의 감소와 전기전도도(conductivity) 증가로 인한 결과이다. 한편, 용액의 이온화 세기를 KCl 0.1 mM에서 10 mM로 변화시켜 얻은 멤브레인 전위 측정결과, 이온화 세기가 증가할수록 투과플럭스는 감소하고 멤브레인 전위는 증가하였다. 이러한 거동은, 이온화 세기의 증가에 따른 라텍스입자 주위의 이중층 두께(double layer thickness)인 데바이 길이(Debye length) 감소로 치밀한 케이크층이 형성되고, 라텍스입자의 제타전위 증가에 의해 나타난 현상으로 파악된다.

**Abstract** – The streaming potential generated by the electrokinetic flow effect within electric double layer of charged channel is applied to determine the membrane potential by using the Helmholtz-Smoluchowski equation. It is known that the membrane potential depends on the particle concentration, solution ionic strength, and cake layer formed during the progress of filtration. The influence of physicochemical parameters upon the filtration has been examined with an in-situ and simultaneously monitoring of membrane potential as well as permeate flux. As the latex concentration increases, both permeate flux and membrane potential are decreased. Evidently, the growth of cake layer has been more developed with increasing latex concentration, and then both a lower permeate velocity and a higher solution conductivity lead to decrease the membrane potential. With increasing ionic concentration of KCl from 0.1 to 10 mM, the opposite behavior has been observed, where the permeate flux decreases but the membrane potential increases. Note that the increase of ionic concentration provides a denser cake layer due to the shrinkage of Debye length, and the increased membrane potential results from a corresponding zeta potential.

Key words: Membrane Potential, Streaming Potential, Electrokinetics, Latex Colloids, Permeate Flux, Solution Ionic Strength

### 1. 서 론

하전된(charged) 멤브레인 기공이나 모세관의 채널(channel)을 통해 전해질 용액의 유동이 있으면 내부 벽면에 형성된 전기이중층(electric double layer)내의 상대이온(counter-ion)들의 이동에 의한 전위차인 흐름전위(streaming potential)가 발생하게 된다. 흐름전위의 측정으로 멤

브레인 기공표면에서의 제타전위(zeta potential)인 이른바 멤브레인 전위(membrane potential)가 결정되고, 이는 주어진 멤브레인 표면의 특성에 관한 중요한 정보를 제공한다. 기본적으로, 흐름전위(즉, 멤브레인 전위)는 계면동전(electrokinetics) 및 유체역학적 현상이 복합적으로 작용되어 나타나는 물리화화학적 특성치로서, 이에 대한 고찰은 기초는 물론이고 응용연구 측면에서도 중요하게 요구된다. 멤브레인 분야를 보면, 비교적 최근에 와서 멤브레인 전위의 역할이 중요하게 인식되어 이에 관한 활발한 연구가 진행되고 있다.

우선 첫 번째 연구부류로서, 멤브레인 전위나 흐름전위는 막표면의 개질(modification) 효과에 대한 관찰에 적용되고 있음을 볼 수 있다

<sup>†</sup>E-mail: mschun@kistmail.kist.re.kr

[1-5]. 흐름전위는 표면의 화학적 조성변화에 따른 막표면의 반응기(functional group) 변화에 민감한 차이를 보이므로, 막소재 관련 연구자들은 이러한 특성을 이용한 막의 화학적 개질에 의한 막표면 전하의 차이를 측정하거나 개질 전후의 여과성능의 변화를 다루었다. Nabe 등[3]은 집축각 측정과 BSA 수용액의 여과 실험을 통해 막과 콜로이드 표면이 상호 반대 부호인 전하를 띠고 있으면 콜로이드 입자의 표면 흡착이 촉진되어 막오염(membrane fouling)이 증가함을 보였다. Jimbo 등[4]은 막표면에 반응기(functional group)를 부과하여 나타나는 표면 전하의 변화를 제타전위 측정을 통해 확인할 수 있음을 개질한 고분자 막표면에 대한 AFM(atomic force microscopy)이나 IR(infra-red) 분석결과와 비교검증해 보였다. 그런데, 이같은 연구들에 있어서는 개질된 막소재의 특성화(characterization)에 주된 목적이 있으므로, 콜로이드 용액이 여과되는 실제의 조건에서 나타나는 막표면과 콜로이드 입자간의 원거리 정전상호작용(long-range electrostatic interaction)과 계면 동전기 효과에 대해서는 깊게 고찰되지 않고 있음을 알 수 있다.

막의 여과성능을 떨어뜨리는 막표면 위의 케■층(cake layer) 형성이나 기공의 막힘은 유체역학적 영향과 아울러 용액의 이온농도 및 pH, 현탁입자의 농도, 그리고 표면전위에 의해 지배되는 것으로 널리 알려져 있다[6]. 멤브레인에서의 흐름전위 측정은 Nyström 등[7]의 연구에서와 같이, 기공 구조의 변화 또는 전기이중층의 겹침(overlap)에 의해 어느 정도의 상대적 오차를 나타내지만 막오염의 진행과정을 모니터링(monitoring)할 수 있는 적절한 실험방법임에 분명하다. 케■층형성에 따른 투과플럭스와 멤브레인 전위의 동적 거동에 관한 연구로서 Agerbæk과 Keiding[8]은, 현탁입자의 함량, 여과 압력, 용액내의 이온의 종류와 전도도에 따른 흐름전위와 투과플럭스를 측정하여 전해질 용액의 이온농도가 흐름전위에 주요한 영향을 주는 결과를 보고하였다. 그러나, 그들이 채택한 dead-end 여과 방식으로는 한정된 여과량으로 인해 충분한 여과 시간의 경과에 따른 멤브레인 전위의 변화 거동을 관측할 수 없는 한계가 있었다. 한편, 콜로이드 입자가 임의의 농도로 분산되어 있는 현탁용액에 대한 흐름전위의 연구가 시작되어 단순 전해질 용액에 대한 기존의 멤브레인 전위 측정방식에 있어서 발전이 있게 되었다[9-10]. 케■층에 의한 막오염은 투과플럭스 감소(flux decline)와 연결되는데, 여과하기 이전의 막(virgin membrane)과 여과후의 막(fouled membrane)에 대한 멤브레인 전위의 비교분석으로 형성된 케■층에 대해 연구한 최근의 결과들을 볼 수 있다. Kim 등[11]은 오염된 막의 멤브레인 전위는 케■층의 특성에 직접 의존함을 보였고, 막오염의 대부분이 표면의 기공 입구에서 형성됨을 제시하였다.

본 연구의 목적은, 콜로이드 용액의 막여과 진행에 따른 멤브레인 전위를 in-situ하게 관측하고, 그 변화거동을 케■층형성에 의한 투과플럭스 변화와 연관하여 이해하는데 있다. 멤브레인 전위를 고찰하기 위해서는 정전상호작용 및 계면동전기 현상에 대한 이해가 필요한데, 이에 작용되는 많은 물리화학적 영향들 중에서 특히 용액 중의 콜로이드 입자의 농도와 전해질의 이온농도 효과를 고찰하고자 한다. 기존의 방식과는 달리 막의 흐름전위와 투과플럭스를 동시에 측정할 수 있는 in-situ 멤브레인 전위 측정시스템을 자체 제작하였고, 모델 콜로이드와 멤브레인으로는 폴리스타이렌 라텍스와 폴리아크릴로니트릴 공중합계열의 비대칭형 기공을 갖는 한외여과(ultrafiltration) 막을 사용하였다. 측정된 멤브레인 전위의 실험결과를 막오염 진행의 규명에 관련된 연구에 접근할 수 있는 기본자료로 활용가능함을 지적한다.

## 2. 계면동전기와 흐름전위의 원리

전해질 용액에 멤브레인 기공과 같은 고체표면이 접하게 되면 그 표면은 전하를 띄게 되고 이는 용액내의 전하분포를 변화시킨다. 불균일해진 전하분포로부터 전위의 기울기(gradient)가 존재하게 되며 입

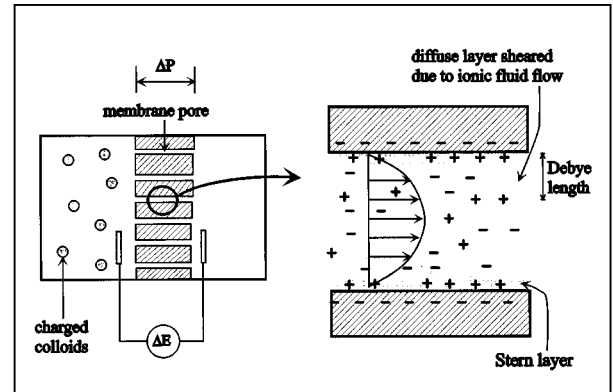


Fig. 1. Schematic diagram of streaming potential induced by the fluid flow through a pore channel.

자 및 주위 현탁액의 거동에 영향을 미치게 된다. 일반적으로 전하 분포는 거리에 따라 전위가 감소하는 고위-채프만(Gouy-Chapman)모델에 의해 설명되며, 계면에 바로 접하는 스텐층(Stern layer)과 이온의 이동성이 확실히 존재하는 확산층(diffuse layer)으로 대변되는 전기이중층이 형성된다[12, 13]. 외부압력에 의해 기공 채널인 관의 내부로 전해질 용액이 흐르면 유체의 흐름에 의해 확산층의 이온이 채널의 한편으로 집중되어, Fig. 1과 같이 채널 양단에 전위차가 발생하게 된다. 이때 발생하는 전위를 흐름전위라 하며, 일반적으로 가해지는 압력에 대해 선형적으로 비례하는 특성을 보인다.

흐름전위에 관한 원리로 관내부를 흐르는 이온의 양과 발생하는 전위차 비교를 통해 스텐층에서 정의되어지는 제타전위(zeta potential), 즉 멤브레인 전위  $\zeta$ 와의 관계를 나타내는 Helmholtz-Smoluchowski (H-S) 식이 다음과 같이

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta P} = \frac{\epsilon_o \epsilon_r \zeta}{\eta (\lambda_o + \lambda_s / r)} \quad (1)$$

유도되었다. 여기서  $\Delta V_s / \Delta P$ 는 압력변화에 따른 흐름전위 변화의 비,  $\epsilon_o$ 는 진공에서의 유전율(vacuum permeability:  $8.854 \times 10^{-12}$  C/V · m),  $\epsilon_r$ 는 상대유전율(relative permeability),  $\eta$ 는 용액의 점도(viscosity),  $\lambda_o$ 는 용액의 전기전도도(solution conductivity),  $\lambda_s$ 는 기공표면에서의 전기전도도(surface conductivity), 그리고  $r$ 은 기공 채널의 반지름을 각각 나타낸다. 위의 식은 압력변화에 따른 전위차 변화를 실험적으로 측정하면 멤브레인 전위를 산출할 수 있음을 의미하고 있다.

기공표면에서의 전도도는 용액의 전도도에 비해 무시할 수 있는 양으로, 기공표면이 유리인 경우는  $\lambda_s / \lambda_o$ 가 대략  $10^{-7}$  정도이다[14]. 원통형이 아닌 비대칭형(asymmetric) 막기공인 경우에 H-S식은

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta P} = \frac{\epsilon_o \epsilon_r \zeta}{\eta \lambda_o} \quad (2)$$

와 같이 단순화된 형태로 사용되는 것이 일반적이다. 식 (2)에서는 기공 반지름에 대한 영향이 없는데, 기공 반지름에 의한 제타전위의 변화에 대한 연구들이 많이 진행되어 왔으나 아직까지 기공크기에 상관되는 보다 발전된 H-S식은 실제 문제에 적용되지 않고 있다[15]. 그러나, 이중층 두께(double layer thickness)인 데바이 길이(Debye length)에 비해 기공 반지름이 작은 경우에서도 식 (2)에 의해 멤브레인 전위 거동에 대한 상대적 변화를 관측함에 특별한 제한은 없다.

## 3. 멤브레인 전위 측정 실험

### 3-1. 막과 모델 라텍스

평판형 한외여과막인 XM-50(Millipore, MA)을 구입하여 멤브레인 전위거동을 위한 실험에 사용하였다. XM-50막은 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile)-폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride)의 공중합체(copolymer) 재질로서, 직경 43 mm, 평균 기공직경 6.6 nm, 분획분자량(MWCO: molecular weight cut-off)  $5 \times 10^4$  Dalton을 가지며, 물 투과도는 1 atm, 25 °C에서  $0.84 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 으로 나타났다. 한편, PCTE(polycarbonate track-etched, Poretics, MA)막을 이용하여, 본 연구에서의 멤브레인 전위 측정시스템으로 구해진 데이터와 기존의 문헌값을 비교하였다. 대칭형(symmetric)인 원통형 기공구조를 갖는 PCTE막은 평균기공반경이  $0.5 \mu\text{m}$ 으로 흐름전위의 적용에 대한 모델막으로 적합하다. 실험에 사용된 막들은 실험하기 전에 일정한 압력하에서 20분간 증류수를 투과시켜 세척하는 전처리를 하였다.

모델 라텍스입자로서 평균 직경  $0.094 \mu\text{m}$ 를 갖는 폴리스타이렌(polystyrene) 라텍스(입자농도: 10 wt%, Sigma Chemicals Co., MO)를 구입하여 사용하였으며 라텍스입자의 밀도는  $1.05 \text{ g/cm}^3$ 으로 측정되었다. 입자표면의  $\text{SO}_2^-$ 기에 의한 음이온성(anionic) 폴리스타이렌 라텍스의 표면전위(surface potential)와 표면전하밀도(surface charge density) 등의 정전(electrostatics) 해석에 대한 구체적 결과가 앞서 해석된 바 있다[16]. 전해질인 KCl(Kanto Chemical Co.)의 농도변화로 용액의 이온화 세기를, 그리고 HCl과 NaOH로 용액의 pH를 조절하였다. 모든 시약들은 분석 등급(analytical grade)이었고, 증류수는 역삼투 정수기(Elgastat Prima RO, UK)로 처리하여 전도도  $2 \mu\text{S/cm}$  이하였다. 막여과에 대한 라텍스입자의 농도와 전해질 이온농도의 영향을 관찰하기 위하여 Table 1과 같은 콜로이드 용액을 준비하였다. 한편, 막여과 실험을 수행하기전에 30분 이상 시료용액과 접촉시켜 막이 충분히 안정화되도록 하였다.

### 3-2. 멤브레인 전위 측정 시스템

평판형 막의 투과플럭스와 흐름전위를 동시에 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 시스템을 구성하였다. 흐름전위셀(streaming potential cell)은 원통형의 투명 아크릴로 제작되었고 막의 유효면적은  $9.62(=\pi \times 3.5^2/4) \text{ cm}^2$ 이다. 용액과의 접촉 길이가 1cm인 막대기형 Ag/AgCl 전극(Anton Paar, Australia)을 막의 양쪽에 설치하였고, 전극을 통해 읽혀진 전위는 최소 유효측정범위가  $1 \times 10^{-5} \text{ mV}$ 인 초정밀 디지털 멀티미터(digital multimeter, HP34401A, Hewlett-Packard Co., CA)를 통해 컴퓨터에 기록되었다. 이때, 각각의 압력에 대한 전위값은 최소 100개 이상이 측정되었고 이에 대한 평균값을 흐름전위로 선택하였다.

콜로이드 용액의 전도도는 저장용기(reservoir)에서 전도도 측정기(Model32 conductance meter, YSI, OH)로, pH 측정기(MP225 pH meter, Mettler Toledo, UK)로 배제액(retentate, 혹은 concentrate) 부분에서 pH를 연속적으로 측정하였다. 공급액(feed)은 고성능 정밀유량펌프(solvent delivery pump, M925, Young Lin Co., Seoul)에 의해 흐름전위셀로 공



Fig. 2. Experimental setup for the measurements of membrane potential and permeate flux.

급되며, 막의 양단에 걸리는 압력은 압력변환기(pressure transducer, Myung Sung Co., Seoul)를 이용하여 계속하였다. 배제액 유량을 마이크로 밸브(micrometer capillary valve, Gilmont Inst., IL)로 조절하여 원하는 압력을 맞추었다. 투과액(permeate)의 질량은 시간 경과에 따라 정밀전자저울(PG502, Mettler Toledo, UK)로 측정되어 흐름전위와 동시에 펜티엄급 PC에 기록, 처리되었다. 콜로이드 용액의 여과 실험은 투과 압력 0.5 atm의 조건에서 이루어졌으며, 0.5 atm 이하 임의의 여러 압력에서 흐름전위를 측정하여 멤브레인 전위를 산출하였다. 각각의 측정에서 막기공내에 정상상태(steady state)인 용액 흐름이 만족되도록 반드시 2-3분의 안정화 시간을 두었다. 콜로이드 용액의 여과에 따른 공급액의 농도 변화를 막기 위해서 배제액은 순환시키지 않았다. 한편, 용액조건에 따라 모델 라텍스입자가 갖는 제타전위는 제타전위 분석기(Zeta-Plus, Brookhaven Instrument Co., NY)에 의해 측정하였다.

## 4. 결과 및 논의

앞서 언급한 바와 같이, 콜로이드 용액의 막여과에 따라 막표면에 케■층 형성이 진행되는 상황에서 멤브레인 전위에 영향을 주는 인자인 입자농도와 용액의 이온화 세기에 대하여 고찰하였다.

### 4-1. 멤브레인 전위 측정 결과

각각의 pH에 대한 멤브레인 전위는 Fig. 3과 같이 압력변화에 따른 흐름전위 변화를 선형 관계식으로 회귀(regression)하여 얻어진 기울기(slope)로부터 계산된다. 흐름전위는 압력증가에 따라 선형적으로 증가하는 양상을 보였으며, 본 실험에서 사용된 0.5 atm이하의 영역에서도 좋은 선형성을 보이고 있다. 동일한 조건에서 pH 2.5-7 범위에 대한 본 실험의 PCTE막의 멤브레인 전위결과와, Kim 등[11]의 pH 4-7 범위에 대한 결과가 거의 일치하고 있음을 Fig. 4에서 볼 수 있다. PCTE막의 등전위점(isoelectric point, IEP)은 약 3.4로 이 값을 경계로 하여 막표면 하전성의 양(+)과 음(-)의 특성이 변하게 된다. 아울러 Fig. 4에는 KCl 1 mM 농도에서 pH에 따른 XM-50막의 멤브레인 전위의 변화거동을 나타내었다. 흐름전위의 기울기로부터 구해진 XM-50막의 전위는 pH 2.5-11 범위에서 대략  $-5 \sim -25 \text{ mV}$ 의 값을 가지며, 등전위점은 PCTE막보다 약간 낮은 약 3.2이다. 공중합체 재질인 XM-50막은 위의 pH 범위를 갖는 수용액에서 아크릴기의 부분적 해리(dissociation)와 용액중의 특정 이온기의 흡착에 의해 막표면이 음(-) 전하를 띠는 것으로 사료된다.

### 4-2. 라텍스입자의 제타전위 거동

Table 1. Conditions of colloidal suspension

	Latex concentration (ppm)	KCl concentration (mM)	*Debye length (nm)	Solution pH
Effect of latex concentration	10 100 300	1.0	9.64	6.4
Effect of ionic strength	100	0.1 1.0 10.0	30.51 9.64 3.05	

\*Debye length(nm)=[ionic strength(M)]<sup>-1/2</sup>/3.278



Fig. 3. Streaming potential( $\Delta V_s$ ) versus transmembrane pressure( $\Delta P$ ) with different pH at 1.0 mM KCl concentration.



Fig. 4. The membrane potential for XM-50 as a function of pH at 1.0 mM KCl concentration. Note that experimental results were compared with the previous results for PCTE to conform the reliability of our experimental system.

라텍스입자의 제타전위 측정을 위해 사용한 제타전위 분석기는, 콜로이드 용액에 두 전극을 설치한 후 전극 사이에 전압을 걸어 주고 나타나는 전기영동(electrophoresis)에 의한 입자의 이동도(mobility)를 감지하여 최종적으로 제타전위를 산출하는 방식이다. 여기서, 광산란(light scattering)의 레이저를 통하여 감지된 입자의 이동도  $M$ 은 도플러(Doppler) 원리에 의해 구해지며 다음과 같은

$$M = \frac{\Delta f_D L}{2En \sin(\theta/2)} \quad (3)$$

관계를 갖는다. 여기서  $\Delta f_D$ 는 도플러 주파수 변위(Doppler frequency shift),  $L$ 은 레이저의 파장(wavelength),  $E$ 는 가해진 전기장(electric field),  $n$ 은 굴절률(refractive index), 그리고  $\theta$ 는 산란각도(scattering angle)이다. 얻어진 입자의 이동도와 가해진 전기장과의 관계에서 Smoluchowski의 정의를 통해 입자의 이동속도  $v$ 를 다음과 같이

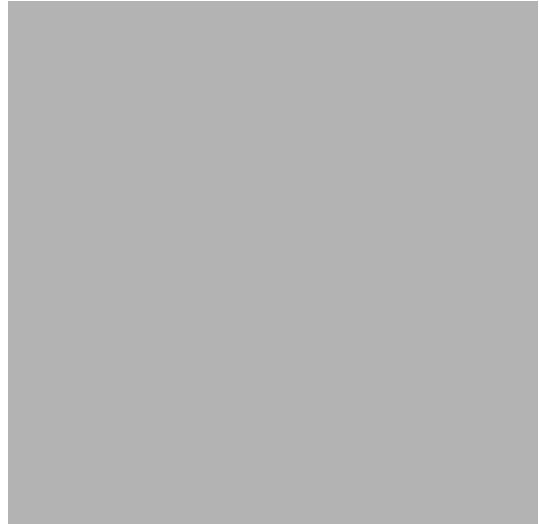


Fig. 5. Zeta potential of polystyrene latex as a function of KCl concentration.

$$v = ME = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} E \quad (4)$$

구할 수 있고, 이로부터 입자의 제타전위  $\zeta_p$ 를 결정하게 된다.

주어진 pH에서 KCl 농도에 따른 라텍스입자의 제타전위 측정결과는 Fig. 5와 같다. 라텍스입자는 pH 3.9의 조건에서 대략  $-15 \sim -40$  mV 범위의 음(-) 전하를 띄었으며, pH가 증가함에 따라 제타전위도 증가하는 경향을 나타내었다. 이온화 세기에 대해서는 KCl 1 mM 이하에서는 pH값에 따라 거의 일정하거나 증가 및 감소 거동을 보였으나, KCl 1 mM 이상에서는 이온화 세기의 증가에 따라 모두 증가하였다. 이같은 이온화 세기 증가에 따른 입자의 제타전위 증가는 다른 문헌에서도 유사한 결과들이 제시되어 있다[17, 18]. 일찍이 Hunter[14]가 제시한 전기이중층의 완화(relaxation) 효과와, 그 후에 Zukoski와 Saville[17]가 제시한 동적 스텐층(dynamic Stern layer) 모델로써 이에 대한 설명이 가능하다. 즉, 입자 주위에 형성된 전기이중층내의 이온의 이동에서 전위의 불규칙한 변화가 일어나거나 혹은 입자 자체의 이동에 따라 전기이중층의 지연적인 변형(retarded distortion)이 발생하면 입자의 제타전위는 증가되는 지점에서 나타나는 것이다.

#### 4-3. in-situ 멤브레인 전위의 거동과 투과플럭스 고찰

라텍스입자의 농도에 따른 멤브레인 전위의 변화 거동을 관찰하기 위해 pH 6.4, 전해질인 KCl 1 mM에서 콜로이드 용액중의 라텍스의 농도를 10, 100, 300 ppm으로 각각 변화시켰다. Fig. 6에서 라텍스입자의 농도가 증가할수록 시간에 따른 투과플럭스의 감소(decline)가 급격함을 알 수 있으며, 마찬가지로 멤브레인 전위도 감소하는 거동을 Fig. 7에서 볼 수 있다. 라텍스 농도가 증가할수록 케■층의 활발한 형성으로 투과저항이 증가됨을 Darcy의 법칙에 의해 예측할 수 있고 이는 투과플럭스의 감소로 나타난다. 투과플럭스의 감소는 막기공을 통한 유체 흐름의 감소를 의미하여 확산층의 이온흐름이 약화된다. 따라서, 채널 양단간에 발생하는 흐름전위가 그만큼 낮아지게 되어 멤브레인 전위를 낮추게 된다. 이와 동시에, 입자의 농도가 증가함에 따라 용액의 전기전도도가 증가하면 흐름전위는 낮아지게 되고 또다시 멤브레인 전위가 감소하도록 작용됨을 H-S식을 통해 이해할 수 있다. 이와 유사하게 콜로이드의 전기영동 실험에서도 입자의 농도가 증가하면 입자의 제타전위에 비례하는 이동도가 낮아지는 결과를 얻을 수 있다.



Fig. 6. Change in the permeate flux during the filtration as a function of latex concentration. Experiments were performed with XM-50 membrane at 0.5 atm of transmembrane pressure.



Fig. 8. Change in the permeate flux during the filtration as a function of ionic strength. Experiments were performed with XM-50 membrane at 0.5 atm of transmembrane pressure.



Fig. 7. Change in the membrane potential during the filtration as a function of latex concentration. Experiments were performed with XM-50 membrane at 0.5 atm of transmembrane pressure.



Fig. 9. Change in the membrane potential during the filtration as a function of ionic strength. Experiments were performed with XM-50 membrane at 0.5 atm of transmembrane pressure.

멤브레인 전위의 크기는 시간 경과에 따라 감소하여 결국은 일정한 값을 나타내는데 이 경우를 케■층의 충분한 형성에 따른 막오염 진행시점으로 이해할 수 있다. 10 ppm 입자농도에서는 300분 이후에서도 멤브레인 전위가 변화하고 있음을 볼 수 있는데, 이는 막오염이 상대적으로 서서히 이루어지기 때문으로 생각된다. 전반적으로 측정된 멤브레인 전위는 막과 라텍스입자의 제타전위의 중간값에 위치하는데, 초기에 갖는 라텍스입자의 제타전위 영향이 시간이 지날수록 약화됨을 볼 수 있다. 한편, 수용성 단백질에 의해 오염된 막에 대한 멤브레인 전위를 측정한 결과에서는 단백질입자의 제타전위가 멤브레인 전위와 크게 상관되었음을 보여주고 있다[9].

라텍스입자 농도를 100 ppm, 수용액 pH를 6.4인 조건에서 전해질 KCl 농도를 0.1, 1, 10 mM로 변화시킬 때 이온화 세기에 따른 투과플럭스와 멤브레인 전위의 변화를 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다. 정전상호작용의 영향을 대변하는 전해질 KCl 농도가 증가할수록, 투과플럭스는 감소하지만 반대로 멤브레인 전위는 증가하는 특성을 보였다. 이온화 세기인 KCl 농도의 증가는 Table 1에서와 같이 라텍스입

자 주위에 형성되는 데바이 길이의 감소를 가져오고, 이로 인해 막기 공위에는 Fig. 9에 도시한 바와 같이 케■층이 치밀하게 형성되어 투과플럭스 감소가 급격히 이루어진다. 따라서, Darcy의 원리로 보면 전해질 이온화 세기의 증가는 형성된 케■층의 저항을 증가시키는 것으로 이해할 수 있다. 이같은 이온농도 증가에 따른 투과플럭스의 감소 거동은 Chang 등[19]의 결과에서도 제시된 바 있으며, 입자들간의 정전기적 반발력이 클수록 정상상태 투과플럭스가 증가함을 보인 바 있다.

Fig. 9에서, 케■층 형성으로 시간경과에 따라 멤브레인 전위의 크기가 감소하다가 일정한 값으로 수렴하는 일반적인 거동은 Fig. 7과 동일하다. 앞서의 Fig. 5에서와 같이 전해질 KCl 농도 1 mM 이상에서 이온농도의 증가는 라텍스입자의 제타전위를 증가시키므로, 케■층 형성에 따른 멤브레인 전위에서도 이온화 세기의 증가에 따라 그 크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는, 막표면에 형성된 케■층의 입자의 특성이 멤브레인 전위에 반영되어 나타난 것으로 파악된다. 물론, 전해질 이온농도의 증가에 따라 멤브레인 전위가 증가하는 현상을 전기영동 결과에서와 마찬가지로 이해할 수 있다.

## 5. 결 론

콜로이드 용액의 막여과에서 발생하는 막오염과 그에 따른 멤브레인 전위의 변화를 시간 경과에 따라 측정하였으며, 각각의 경우에 대해 콜로이드 입자 농도 및 전해질의 이온농도와 같은 물리화학적 인자들이 미치는 영향에 대한 실험연구를 수행하였다. 모델 막으로 비대칭형 한외여과막을, 모델 콜로이드로 음이온으로 하전된 폴리스타이렌 라텍스를 선정하여 실험을 수행하였다. 막여과 시간에 따른 투과플럭스를 측정하고, 동시에 흐름전위를 측정하여 이로부터 H-S식을 이용, 멤브레인 전위를 계산하여 두 결과의 상관관계를 살펴보았다.

일정한 이온화 세기와 pH에서의 입자농도의 영향을 살펴보기 위한 실험결과로부터, 용액중의 라텍스입자 농도가 증가할수록 투과플럭스와 멤브레인 전위가 모두 감소하였다. 이는 입자농도가 증가하면 케■층의 활발한 형성과 라텍스입자에 의한 전기전도도 증가로 인해 나타나는 결과이다. 한편, 동일한 입자농도와 pH에 대해 용액의 이온화 세기를 변화시킨 실험결과는 이온농도가 증가할수록 투과플럭스는 감소하고 멤브레인 전위는 증가하였다. 이온농도 증가는 정전상호작용과 연관되므로 라텍스입자 주위의 데바이 길이 감소를 가져오고, 이로 인해 입자간의 정전반발력이 크게 감소하여 형성되는 케■층에서 입자들간의 빈 공간이 감소되는 결과를 가져온다. 또한, 이온농도 증가에 따라 막과 입자의 제타전위가 증가하므로 케■층이 형성 중인 막에서도 제타전위의 증가를 볼 수 있었다.

## 사용기호

E	: electric field [V/m]
$\Delta f_D$	: Doppler frequency shift [sec <sup>-1</sup> ]
L	: laser wavelength [m]
M	: mobility [m <sup>2</sup> /V · sec]
n	: refractive index [-]
P	: pressure [atm]
r	: pore radius [nm]
$V_s$	: streaming potential [V]
v	: particle velocity [m/sec]

## 그리스 문자

$\epsilon_o$	: vacuum permittivity [C/V · m]
$\epsilon_r$	: relative permittivity [-]
$\zeta$	: membrane zeta potential [V]
$\zeta_p$	: particle zeta potential [V]
$\eta$	: viscosity [Kg/m · sec]

$\theta$	: scattering angle [degree]
$\lambda_o$	: bulk solution conductivity [ohm <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]
$\lambda_s$	: specific surface conductivity [ohm <sup>-1</sup> ]

## 참고문헌

1. Nyström, M. and Zhu, H.: *J. Membrane Sci.*, **131**, 195(1997).
2. Szymczyk, A., Pierre, A., Reggiani, J. C. and Pagetti, J.: *J. Membrane Sci.*, **134**, 59(1997).
3. Nabe, A., Staude, E. and Belfort, G.: *J. Membrane Sci.*, **133**, 57(1997).
4. Jimbo, T., Higa, M., Minoura, N. and Tanioka, A.: *Macromolecules*, **31**, 1277(1998).
5. Möckel, D., Staude, E., Dal-Cin, M., Darcovich, K. and Guiver, M.: *J. Membrane Sci.*, **145**, 211(1998).
6. van de Ven, T. G. M.: *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **138**, 207(1998).
7. Nyström, M., Pihlajamäki, A. and Ehsani, N.: *J. Membrane Sci.*, **87**, 245(1994).
8. Agerbæk, M. L. and Keiding, K.: *J. Colloid Interface. Sci.*, **169**, 342(1995).
9. Bolay, N. L. and Ricard, A.: *J. Colloid Interface. Sci.*, **170**, 154(1995).
10. Ricq, L., Pierre, A., Reggiani, J.-C., Zaragoza-Piqueras, S., Pagetti, J. and Daufin, G.: *J. Membrane Sci.*, **114**, 27(1996).
11. Kim, K. J., Fane, A. G., Nyström, M. and Pihlajamäki, A.: *J. Membrane Sci.*, **134**, 199(1997).
12. Russel, W. B., Saville, D. A. and Schowalter, W. R.: "Colloidal Dispersions," Cambridge Univ. Press, New York(1989).
13. Yang, S. M. and Park, O. O.: "Fundamentals of Microstructural Fluid Flow(Daewoo Academic Books Series·Natural Sciences 116)," Minumsa, Seoul(1997).
14. Hunter, R. J.: "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications," Academic Press, New York(1981).
15. Levine, S., Marriott, J. R., Neale, G. and Epstein, N.: *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 136(1975).
16. Chun, M.-S. and Park, O. O.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 200(1992).
17. Zukoski IV, C. F. and Saville, D. A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 422(1987).
18. Tuin, G., Senders, H. J. E. and Stein, H. N.: *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 522(1996).
19. Chang, D.-J., Hsu, F.-C. and Hwang, S.-J.: *J. Membrane Sci.*, **98**, 97(1995).