

콜로이드 현탁액의 Dead-End 막여과에서 용액의 이온화세기가 투과플럭스에 미치는 영향

장재동* · 전명석† · 정귀영* · 김재진

한국과학기술연구원 멤브레인연구실

*홍익대학교 화학공학과

(2000년 2월 2일 접수, 2000년 4월 28일 채택)

The Influence of Solution Ionic Strength on the Permeate Flux during Dead-End Membrane Filtration of Colloidal Suspensions

Jae Dong Chang*, Myung-Suk Chun†, Gui-Yung Chung* and Jae-Jin Kim

Membrane Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

*Chemical Engineering Dept., Hong-Ik University, Seoul 121-791

(Received 2 February 2000; accepted 28 April 2000)

요 약

콜로이드입자들의 케이크층(cake layer) 형성에 의한 막오염(membrane fouling) 메커니즘을 이해하고자, fully retentive dead-end 막여과에서의 투과플럭스를 여과 시간의 진행에 따라 모니터링 하였다. 모델 콜로이드로는 입자 표면이 음(-)전하로 하전된 폴리스타이렌 라텍스를, 모델 멤브레인으로서 비대칭형 막기공을 갖는 평판형 한외여과막을 선정하였고, 이들의 표면이 갖는 입자-막표면간의 물리화학적 상호작용에 중요하게 관계되는 제타전위도 측정하였다. 막 양쪽의 압력차이(transmembrane pressure difference)인 Δp 가 클수록, 용액 이온화세기(solution ionic strength)가 낮을수록 투과플럭스는 크게 나타났다. 또한, Δp 가 작아질수록 투과플럭스에 대한 용액 이온화세기의 영향이 증가함을 볼 수 있었다. Δp 가 4 psi일 때 KCl 0.01 mM에서의 투과플럭스에 대한 KCl 100 mM에서의 투과플럭스 감소율이 약 16%에 이르는 것으로 나타났다. 비케이커저항(specific cake resistance)과 케이커층의 압축률(compressibility) 산출에서 용액 이온화세기가 감소하면 비케이커저항은 낮아지고 압축성은 증가하는 것으로 확인되었다. 이 현상은 라텍스 입자 주위의 확장된 전기이중층(electric double layer)으로 인해 입자들간의 먼거리(long-range) 콜로이드상호작용인 정전반발력(electrostatic repulsion)이 커져서 공극률(void fraction)이 큰 케이커층이 형성되는 것으로 해석되었다.

Abstract – The permeate flux of fully retentive dead-end ultrafiltration has been monitored with the progress of filtration time, so as to understand a membrane fouling mechanism due to the consistent formation of cake layer. We selected the polystyrene latex with negatively charged surfaces as well as the flat membrane having asymmetric pores as a model colloid and a model membrane, respectively, and their zeta potentials incorporated with a physicochemical interaction between particle and membrane surface were characterized. As the transmembrane pressure difference(i.e., Δp) increases, the permeate flux increases, while it shows a decreasing behavior with the increase of solution ionic strength. Note that the effect of solution ionic strength on the permeate flux is found to increase, as Δp decreases. When Δp is 4 psi, the permeate flux at KCl 100 mM decreased by about 16% compared to the flux at KCl 0.01 mM. It is obvious that, as the solution ionic strength decreases, the estimated specific cake resistance decreases, but the cake compressibility increases. This phenomena allow us to analyze the long-range electrostatic interaction between pairs of suspended latex particles, in which the expanded double layer around particle surfaces due to a decreasing solution ionic strength provides the development of loosely packed cake layer during the membrane filtration.

Key words: Membrane Filtration, Permeate Flux, Cake Resistance, Debye Length, Zeta-Potential

1. 서 론

한외여과(ultrafiltration)나 정밀여과(microfiltration)는 막 양쪽의 압력차이에 의해 막기공의 크기에 따라 현탁용액내에 존재하는 입자의 크

기를 갖는 입자들을 분리하는 원리이다. 평균 막기공의 크기는 한외여과막에서는 0.001-0.1 μm , 정밀여과막에서는 0.1-10 μm 의 범위를 갖는다[1-3]. 한편, 막여과에는 두 가지 방식이 있는데, 공급액(feed)과 압력이 다같이 막에 수직 방향으로 가해지는 dead-end와 공급액은 막표면에 수평으로 흐르고 압력은 수직으로 가해지는 교차흐름(cross-flow) 방식으로 나뉜다[4-6]. 막여과에서는 공통적으로 시간이 지남에 따라 유체

†E-mail: mschun@kist.re.kr

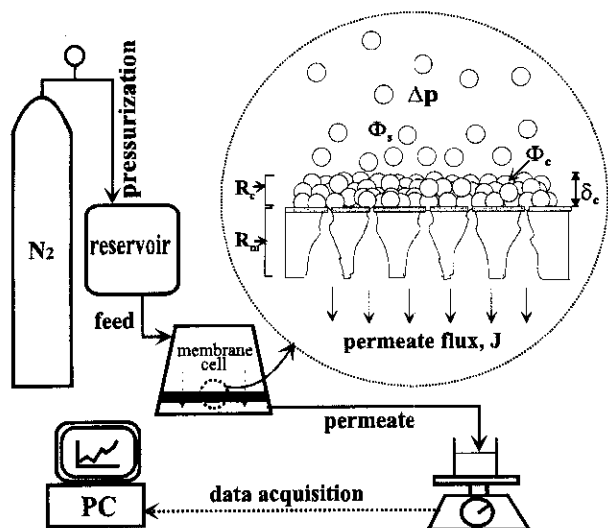


Fig. 1. Illustration of the dead-end filtration of colloid particles with flat membrane.

의 흐름속도가 변화되고, 막표면에서의 용질농도가 높아지는 농도분극(concentration polarization) 현상이 발생하게 된다. 계속해서 용질의 농도가 높아지면 케이크층(cake layer)이나 젤층(gel layer)이 형성되어 투과플럭스(permeate flux)를 급격히 감소시키고 용질배제(solution rejection) 능력에도 변화를 가져온다. 따라서, 막여과에서는 막표면 위에 쌓인 입자들로 형성된 케이크층에 의해 투과플럭스에 대한 전체 저항이 증가되어 투과플럭스 감소를 가져온다[7, 8].

Fig. 1과 같이, 실험실 규모의 한외여과나 정밀여과에서 볼 수 있는 비교적 단순한 장치로 구성되는 dead-end 여과에서의 시간 경과에 따른 투과플럭스 감소 현상을 설명하기 위해, 플럭스 변화를 저항의 개념으로 설명한 Darcy의 법칙을 도입할 수 있다[9, 10]. 즉, 압력차이 Δp 로 인한 막 표면적 A 에 대한 투과플럭스 J 는 다음과 같이 주어진다.

$$J \equiv \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + R_c)} \quad (1)$$

여기서 V 는 투과액의 부피, η 는 투과액의 점도, R_m 은 막저항(membrane resistance), R_c 은 케이크저항(cake resistance)으로 막과 케이크저항에 대한 특성을 고찰하는 것이 투과플럭스 거동을 이해하는데 중요하다[11, 12]. Fig. 1에서, Φ_s 와 Φ_c 를 각각 벌크와 케이크층에서의 용질입자의 부피분율이라고 하면 막여과 과정에 대한 다음과 같은 입자의 동적인 물질수지 관계식을 도출할 수 있다.

$$\left[J(t) + \frac{d\delta_c}{dt} \right] \Phi_s = \Phi_c \frac{d\delta_c}{dt} \quad (2)$$

여기서, δ_c 는 시간의 함수인 케이크층 두께이고, (2)식의 오른쪽 항은 케이크층에서 입자의 성장속도를 의미한다. 막오염(membrane fouling)에 의한 저항에는 막기공 내에서의 입자의 흡착 등에 의해 형성되는 내부 막저항과 농도분극에 의해 막표면에 쌓이게 되는 케이크층에서의 케이크저항으로 구분할 수 있다. 보통 용질입자의 크기가 막기공보다 작은 partially retentive인 경우에는 막저항과 케이크저항의 변화가 동시에 일어나고, 입자가 기공보다 커서 배제율이 90% 이상인 fully retentive인 경우에는 케이크저항의 변화만 나타나게 된다.

경제성있는 투과플럭스를 유지하기 위해 막오염을 억제하는 것이 막 분리 연구개발에서 중요한 과제로 이러한 막오염 문제에 접근하기 위해서는 다각적인 이해가 필요하다. 본 연구는 이러한 목적에 따라, 콜로이드입자에 의한 막오염 현상에 관련된 기본적인 내용이지만 쉽게

간과되고 있는 dead-end 방식에서의 용액조건(solution environment)의 영향에 대해 다루었다. 구체적으로, 막여과 진행과정을 연속적으로 모니터링하여 얻어지는 투과플럭스 곡선으로부터 케이크층에 쌓인 입자들에 의한 케이크저항을 산출하여 현탁용액에서의 전해질 이온농도 변화와 투과플럭스 거동간의 연관성을 규명하였다. Fully retentive 막에 의한 모델 콜로이드의 실험결과로부터, 주어진 막 양쪽의 압력차이와 pH에서 용액의 이온화세기의 변화에 따라 변하는 입자간의 long-range 상호작용이, 입자의 케이크층 형성 과정을 다르게 하고 결국 투과플럭스에 영향을 준다는 사실을 해석하였다.

2. 투과플럭스 관측 실험

2-1. 투과플럭스 측정장치

Fig. 1의 dead-end 투과플럭스 측정장치에 사용된 50 ml 부피인 membrane cell(Amicon, Model 8050, Beverly, MA)에 장착되는 멤브레인의 유효면적은 $\pi \cdot (2.07 \text{ cm})^2$ 이다. 장치간의 투과플럭스 모니터링을 위해 저장용기를 설치하였고, 막 양쪽의 압력차이는 질소가스로 정밀하게 조절하였다. 시간이 경과함에 따라 전자저울(Mettler, Model PG 502, Switzerland)에 모아지는 투과액의 무게는 펜티엄 III급 PC로 전송되어 데이터처리 프로그램(BalanceLink Version 2.20, Mettler-Toledo AG, 1996)으로 연속적으로 기록되었다. 모든 실험은 상온에서 수행하였다.

2-2. 멤브레인과 콜로이드 물질

Polyacrylonitrile-co-polyvinyl chloride 재질의 XM50 막(Millipore, MA)은 분획분자량(molecular weight cut-off)이 5×10^4 인 평균형 한외여과막으로 물투과도(water permeability)가 15 psi에서 $0.84 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ min}$ 이다. 전형적인 비대칭형(asymmetric) 막기공을 갖고 있으며, 자외선 검출기(UV detector)로 측정된 XM50 막에 대한 폴리스타이렌 라텍스(Sigma Chemical Co.)의 배제율은 98% 이상의 값을, 수용성 단백질인 BSA(bovine serum albumin, A7904, Sigma Chemical Co.)의 배제율은 95%의 값을 가진다. 사용전 막표면에 있는 sodium azide와 같은 방부물질을 제거하기 위해 55 psi의 압력으로 10분간 증류수로 막을 세척하였다. Table 1에 XM50 막에 대한 특성치가 나타나 있다. 평균 기공직경과 표면기공도(surface porosity)는 field emission scanning electron microscopy(FESEM; HITACHI, S-4200)으로 확인하였는데, 기공두께는 FESEM으로 확인한 값들과 실험으로 구한 물투과도를 Poiseuille 식에 대입하여 구한 값이다. 표면기공도를 구하기 위해서, Fig. 2와 같이 FESEM으로 XM50 막의 상부표면을 여러 군데 촬영하고 각 부분에 대한 기공의 갯수를 구하고 이들을 평균하여 산출하였다. Table 1에는 비교를 위해서 XM100과 XM300 막에 대한 기존문헌의 데이터도 함께 제시하였는데[1, 3], XM50은 XM100이나 XM300 막에 비해 기공직경, 기공두께, 그리고 표면기공도가 작다.

모델 콜로이드로 사용된 폴리스타이렌 라텍스는, 지름이 $0.104 \mu\text{m}$ 인 구형입자로서 분산도는 1.02 이하이다. 라텍스 입자의 농도 200 ppm에

Table 1. Characteristics of XM series membranes

Type of membrane	XM50	XM100	XM300
Molecular weight cut-off(Dalton)	5×10^4	1×10^5	3×10^5
Mean pore diameter(nm)	5.5	6.1	8.6
Pore depth(nm)	16.7	32.9	47.6
Pore density(number of pores/cm ²)	1.1×10^{11}	1.3×10^{11}	6.8×10^{10}
Surface porosity(%)	2.6	4.4	6.4
Solute rejection(%)			
Polystyrene latex	98		
BSA protein	95		20

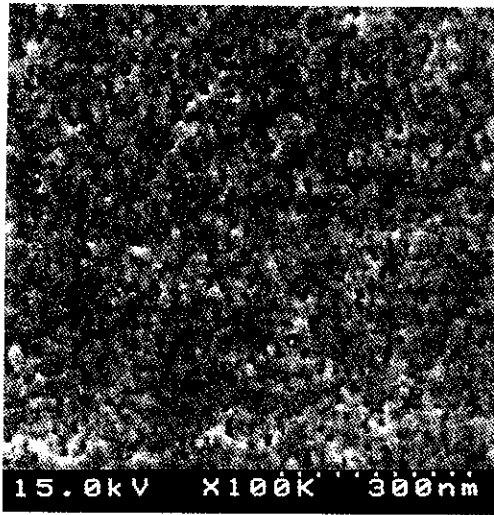


Fig. 2. Scanning image of FESEM for XM50 membrane surface used in the present work.

서 실험을 수행하였고, 현탁용액 내의 이온화세기 조절은 전해질 KCl의 이온농도로 변화시켰다. 종류수는 역삼투 처리된 탈이온수를 사용하였고, pH 6.0을 기준으로 이온농도를 변화시켰을 때의 투과플럭스를 측정하였다.

2-3. 멤브레인 전위(Membrane Potential)

계면동전기(electrokinetics)의 원리에 의해 정의되는 막표면의 제타전위(zeta-potential) ζ 인 멤브레인 전위는 흐름전위(streaming potential)의 측정으로 결정할 수 있다. 막 양쪽에 걸리는 흐름전위 E 의 차이와 압력차이의 그래프에서 얻어지는 기울기, 유전상수 ϵ , 용액의 전기전도도 λ_0 와 점도로부터 멤브레인 전위 ζ 를 다음의 Helmholtz-Smoluchowski 식에 의해 구할 수 있다[13, 14].

$$\frac{\Delta E}{\Delta p} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta \lambda_0} \quad (3)$$

실험실에서 자체 제작한 멤브레인 전위 측정장치를 이용하여 용액의 pH 변화에 따라 얻어진 멤브레인 전위를 Fig. 3에 제시하였다. 멤브레인 전위의 측정을 위해 원통형 흐름전위셀(streaming potential cell)내의 멤브레인 양쪽에 위치한 막대기형 Ag/AgCl 전극(Anton Paar, Australia)을 통해 읽혀진 전위를 초정밀 디지털 멀티미터(digital multimeter, HP34401A, Hewlett-Packard Co., CA)를 통해 컴퓨터에 기록하였다. 여기서, 공급액은 고성능 정밀유량펌프에 의해 흐름전위셀로 공급되며, 배제액(retentate, 혹은 concentrate) 유량을 마이크로 밸브(micrometer capillary valve, Gilmont Inst., IL)로 조절하여 원하는 압력을 맞추고 압력변환기(pressure transducer)를 이용하여 계측하였다. 각각의 압력에 대한 전위값은 최소 100개 이상이 측정되어 이에 대한 평균값을 흐름전위로 선택하였다. 한편, 저장용기에서의 콜로이드 용액의 전기전도도와 배제액 부분에서의 pH는 연속적으로 측정하였다.

Fig. 3에서 XM50 막의 등전위점(isoelectric point)은 약 3.5이고, pH가 증가함에 따라 (-)값을 갖는 멤브레인 전위의 크기는 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 한편, 라텍스는 제타전위 분석기(Zeta-Plus, Brookhaven Instrument Co., NY)로 전위를 측정하였는데, 모든 pH 영역에서 제타전위가 (-)값을 갖고 그 크기는 XM50 막보다 크게 나타났다. 기존문헌에 보고된 BSA의 제타전위를 제시하였는데[12], 약 pH 4.7에서 등전위점을 보이고 있으며, pH에 따라 제타전위의 변화가 크게 나타나고 있다.

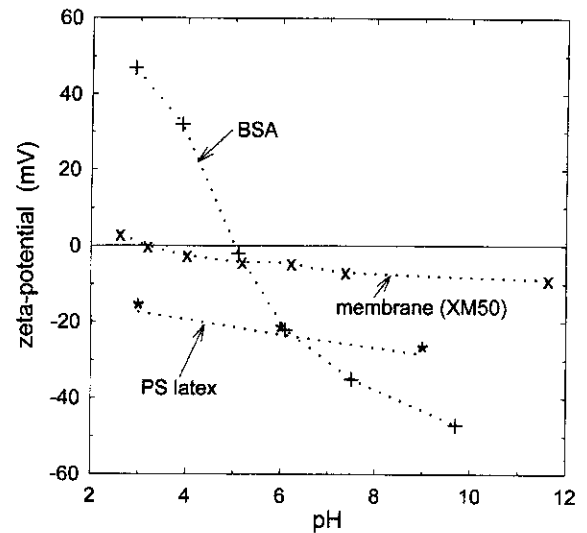


Fig. 3. The plots of zeta-potential versus pH for XM50 membrane, polystyrene latex, and BSA protein with solution ionic strength of 1.0 mM.

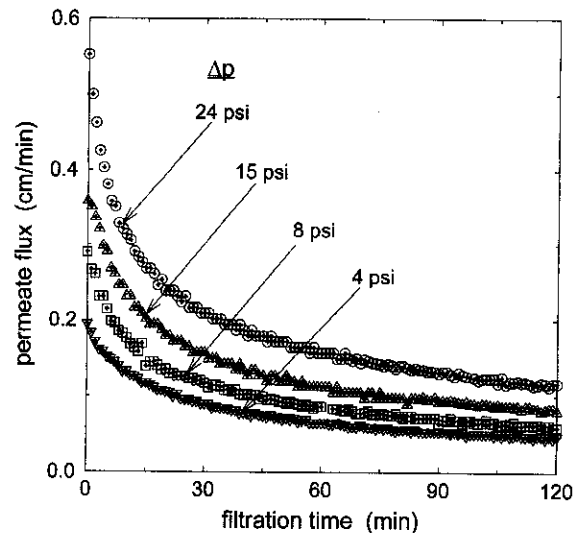


Fig. 4. The variation of permeate flux J with filtration time at different transmembrane pressure differences. Experimental conditions are pH 6.0, KCl 1.0 mM, and 200 ppm of polystyrene latex.

3. 결과 및 고찰

3-1. 투과플럭스 변화

막여과에서 투과플럭스를 결정짓는 우선적인 조건은 막 양쪽의 압력 차이 Δp 에 있다. Fig. 4는 막오염 진행과정을 보기 위해서 여과 시간의 경과에 따른 플럭스의 거동을 보여준 것으로 압력차이가 클수록 플럭스가 큰 것을 확인할 수 있었다. 주어진 압력차이에서 이온화세기인 KCl 농도를 100배씩 변화시킬 때의 플럭스 변화를 보면 KCl 농도가 증가할수록 투과플럭스는 감소하였다. 이같은 압력차이에 따른 플럭스 감소 정도를 확인하기 위해서, KCl 0.01 mM인 경우의 플럭스 값으로 무차원화시킨 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 현탁용액의 KCl 농도 변화는 콜로이드 입자인 라텍스 표면에 존재하는 Debye 길이(Debye length)인 전기이중층 두께(electric double layer thickness)의 변화를 가져온다. 즉, 이온의 해리되는 형태가 1:1인 전해질에서 전기이중층의 두께인 $\kappa^{-1}(\text{nm})$ 은 $3.278^{-1} \times [\text{solution ionic strength}(\text{Mol})]^{-1/2}$ 와 같이 KCl

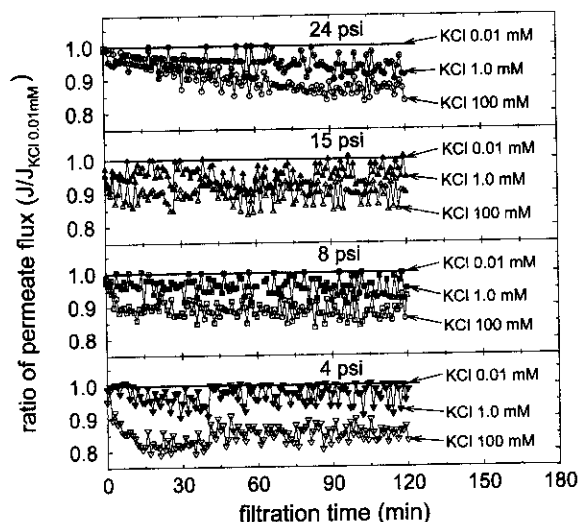


Fig. 5. The variation of normalized permeate flux (i.e., $J/J_{\text{KCl } 0.01 \text{ mM}}$) with filtration time at different solution ionic strengths as well as transmembrane pressure differences.

농도의 함수로 주어진다. 매우 약한 이온화제기인 KCl 0.01 mM인 경우는 Debye 길이인 κ^{-1} 값이 96.43 nm, 중간 정도 이온화제기인 KCl 1.0 mM에서는 9.64 nm, 그리고 매우 강한 이온화제기인 KCl 100 mM에서는 0.96 nm의 값을 갖는다. 입자표면의 Debye 길이는 입자 주위에 형성되는 정전위(electrostatic potential) 영향이 현격하게 미치는 범위를 의미하므로, KCl 농도가 높아질수록 입자 주위에 몰려드는 상대 이온(counter-ion)들에 의한 차폐효과(screening effect)에 의해 정전위가 낮아지고, 입자들간의 정전 상호작용 에너지는 감소한다. 한편, 입자 표면의 전기 이중층 두께의 감소는 케이크층에서의 이웃하는 입자들간의 거리를 가능한 한 최소화하므로 보다 치밀한 케이크층을 형성한다. 그 결과 케이크층 내의 줄어든 공극률(void fraction)로 인해 이온화제기가 클수록 투과플럭스는 감소하는 것이다.

Fig. 5에서 KCl 농도 증가에 따른 투과플럭스 감소 정도는 압력차이에 따라 달라짐을 볼 수 있는데, 이를 전체 여과시간에 대해 평균값으로 정량화하여 Fig. 6에 도시하였다. KCl 농도 증가에 따른 플럭스 감소 정도는 압력차이가 커지면 낮아지게 됨을 볼 수 있다. 기본적으로,

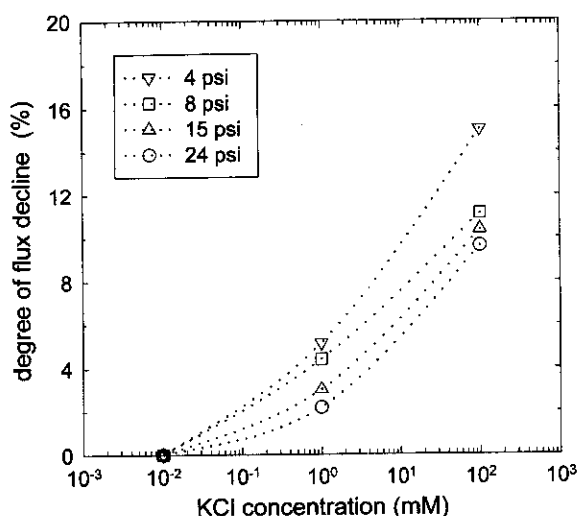


Fig. 6. The degree of flux decline(%) as a function of solution ionic strength at different transmembrane pressure differences.

콜로이드 용액의 멤브레인 여과과정에는 수력학적 요인(hydrodynamic factor)과 비수력학적 요인(non-hydrodynamic factor)인 콜로이드상호작용이 결합적(coupled)으로 관계하고 있다. 따라서, Fig. 6에 나타난 거동은 수력학적 요인인 압력차이 Δp 가 증가되면 KCl 농도에 의한 입자간의 정전 상호작용, 즉 콜로이드상호작용의 영향이 현격히 줄어든다는 사실을 의미하는 것이다.

3.2. 투과저항(Permeate Resistance)

식 (1)에서 전체 투과저항은 막저항과 케이크저항으로 나누어짐을 제시하였다. 막저항은 투과액이 흐르는 막기공에서의 저항이기 때문에 막기공의 모양이나 굴곡도(tortuosity), 기공크기 등의 기공구조에 크게 의존한다. 단순하고 널리 쓰이는 모델로서, 일정한 반경 r_p 를 갖는 실린더형 기공이 단위 막면적당의 기공수 n_p 만큼 존재하는 막으로 유체가 흐르는 경우에 Hagen-Poiseuille 관계식에서 투과플럭스 $J = (n_p \pi r_p^4 \Delta p / 8 \eta l)$ 이므로, 막저항은 다음과 같이 주어진다.

$$R_m = \frac{\Delta p}{\eta J} = \frac{8l}{n_p \pi r_p^4} \quad (4)$$

여기서, l 은 막기공내 형성된 채널 길이로서 기공두께이다. 본 실험에 사용된 XM50 막의 막저항은 압력차이나 KCl 농도에 상관없이 일정한 값으로 약 $7.38 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$ 로 산출되었다.

케이크저항은 케이크층의 두께에 비례하므로 단위두께로 나타낸 비케이크저항(specific cake resistance)을 $\hat{R}_c \equiv R_c / \delta_c$ 와 같이 정의할 수 있다[4, 5]. 식 (1)에 비케이크저항을 도입하면 케이크층의 두께인 δ_c 는 시간의 함수로서 성장하는 케이크층에서의 입자에 대한 물질수지관계에 의해 결정된다. 식 (2)로부터 케이크층 두께에 대한 상미분방정식이 다음과 같이 유도된다.

$$\frac{d\delta_c}{dt} = \frac{\Phi_s \Delta p}{(\Phi_c - \Phi_s) \eta (R_m + \hat{R}_c \delta_c)} \quad (5)$$

여기서, 초기조건으로 $t=0$ 에서 $\delta_c=0$ 이 주어진다. 일정한 압력차이로 여과가 진행되고 Φ_c 가 시간에 대해 일정하다는 가정하에 식 (5)를 적분할 수 있다. 그러면, 케이크층 두께 $\delta_c(t)$ 가 다음과 같이 얻어지게 되고,

$$\delta_c(t) = \frac{R_m}{\hat{R}_c} \left[\left\{ 1 + \frac{2 \hat{R}_c \Phi_s \Delta p}{(\Phi_c - \Phi_s) \eta R_m^2} t \right\}^{1/2} - 1 \right] \quad (6)$$

아울러 투과플럭스 $J(t)$ 는 다음과 같다.

$$J(t) = J_0 \left[1 + \frac{2 \hat{R}_c \Phi_s \Delta p}{(\Phi_c - \Phi_s) \eta R_m^2} t \right]^{-1/2} \quad (7)$$

여기서, J_0 는 초기 투과플럭스로서 $(\Delta p / \eta R_m)$ 에 해당된다. 초기조건으로 $t=0$ 에서 $V=0$ 과 함께 (7)식을 시간에 따라 적분하면 다음의 관계식이 얻어진다.

$$\left(\frac{A}{V} \right) t = \frac{\eta \hat{R}_c \Phi_s}{2(\Phi_c - \Phi_s) \Delta p} \left(\frac{V}{A} \right) + \frac{\eta R_m}{\Delta p} \quad (8)$$

실험데이터로부터 구해지는 (A/V) 와 V/A 의 그래프에서 결정되는 기울기로부터 비케이크저항을 얻게 된다. Fig. 7은, pH 6과 KCl 1.0 mM인 조건에서 막 양쪽의 압력차이를 변화시켰을 때의 투과플럭스 결과인 Fig. 4에 대한 (A/V) 와 V/A 의 그래프로서, 거의 전체 여과시간에 대해 일차 선형직선임을 보여 주고 있다. 따라서, 직선의 기울기로부터 비케이크저항 \hat{R}_c 값을 큰 오차없이 구할 수 있다.

같은 방식으로 다른 KCl 농도에 대한 비케이크저항 값을 산출할 수

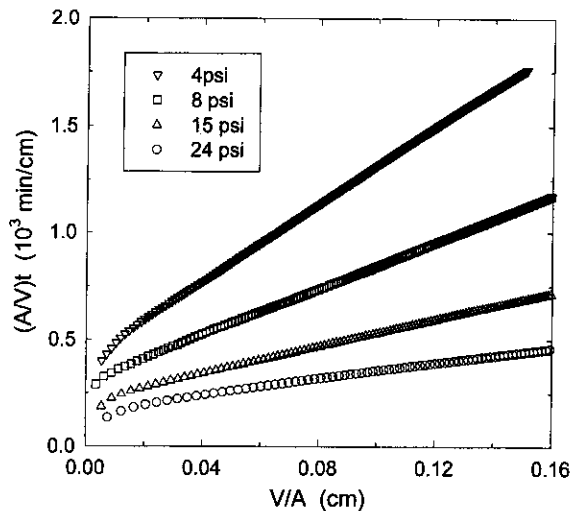


Fig. 7. The plots of $(A/V)t$ versus V/A at different transmembrane pressure differences. Plots were obtained by converting data in Fig. 4.

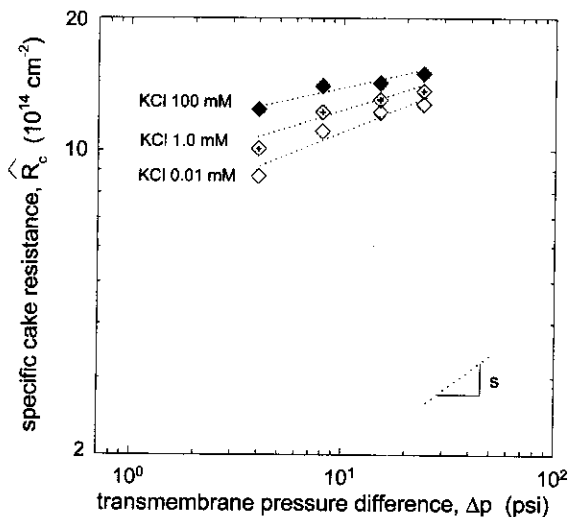


Fig. 8. The variation of specific cake resistance \bar{R}_c with transmembrane pressure differences at different solution ionic strengths. The slope of each line is a compressibility factor s .

있고, 이를 Fig. 8과 같이 압력차이에 대해 도시할 수 있다. 동일한 압력차이에서 비케이크저항은 KCl 농도가 클수록 증가하고 있는데 이는 용액의 이온화세기와 입자 표면의 정전위에 의한 Debye 전기이중층 두께간의 관계에서 기인된다. 앞서 언급한 바와 같이, 용액의 이온화세기가 증가하면 정전반발력(electrostatic repulsion)이 감소하고, 그 결과 케이크층이 입자들로 치밀하게 형성되어 비케이크저항이 증가된 것이다. 비케이크저항에 대한 KCl 농도의 영향은 압력차이가 커질수록 점점 줄어들음을 볼 수 있다. 한편, 일정한 KCl 농도에서 압력차이가 증가함에 따라 비케이크저항도 증가하고 있는데, 이는 라텍스 입자로 형성된 케이크층의 압력에 대한 압축 특성을 의미하는 것이다. Fig. 8에서의 기울기는 KCl 농도가 증가할수록 작아짐을 보여주고 있다.

3-3. 케이크층의 압축률

케이크층에서의 가해진 압력에 대한 입자의 수축정도를 나타내는 압축률계수(compressibility factor) s 는 비케이크저항과 압력차이의 관계인 다음으로 구할 수 있다.

$$\bar{R}_c = \rho_s \Phi_c \alpha (\Delta p)^s \quad (9)$$

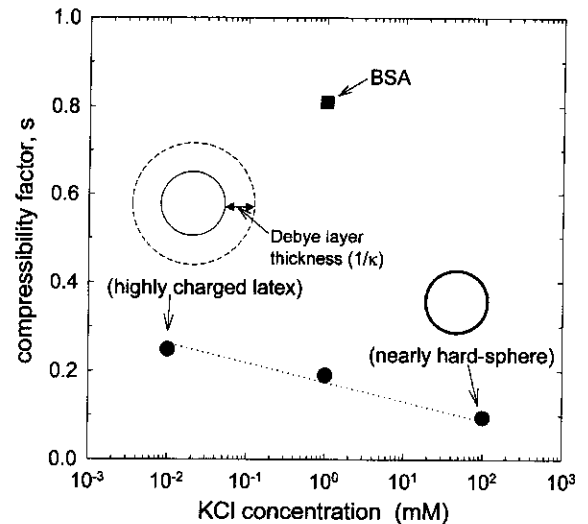


Fig. 9. The variation of compressibility factor s of polystyrene latex with the ionic strength of KCl.

여기서 ρ_s 는 입자의 밀도이고, α 는 케이크를 형성하는 입자의 모양과 크기에 관련된 상수이다[15]. 즉, s 는 막여과 과정에서 형성되는 케이크층의 특성과 플럭스 거동을 이해하는데 중요한 계수로, 막과 케이크층에 걸리는 압력차이에 의존된다. 케이크층이 완전한 비압축성인 경우에 s 는 0이고, 압축성이 커질수록 s 값이 증가하여 최고 1에 도달한다. 수용성 단백질인 BSA는 가해지는 압력이 커짐에 따라 수축 정도가 커지기 때문에, BSA로 쌓여 형성된 압축성 케이크층에서는 압력차이가 증가할수록 공극률은 감소하고 비케이크저항은 증가한다.

Fig. 8로부터 구해진 폴리스타이렌 라텍스로 형성된 케이크층의 압축률계수를 Fig. 9에 나타내었다. 높은 이온화세기 영역인 KCl 100 mM 농도에서는 s 가 0.1 이하의 낮은 값을 나타내는데, 이 경우, 라텍스 입자는 거의 비하전(uncharged)인 hard-sphere 특성에 가깝다고 할 수 있다. 이보다 더 큰 KCl 농도에서는 라텍스 입자의 s 값은 더욱 낮아져 hard-sphere적인 특성은 더욱 증가하겠지만, 이런 경우 통상 콜로이드 용액에서는 입자들간의 상호 응집(aggregation) 현상이 활발히 일어나므로 본 연구에서는 KCl 100 mM까지만 실험하였다. KCl 농도가 감소되어 용액의 이온화세기가 낮게 되면, s 값은 증가됨을 볼 수 있는데, 이는 라텍스 입자의 하전성이 증가되어 확장된 Debye 전기이중층으로 인해 공극률이 커지게 되고 이것이 케이크층의 압축성을 높인 결과이다. 입자주위에 Debye 길이의 영역까지 형성되는 전기이중층은, 상대이온들이 입자표면의 이온기와 강하게 결합하거나 흡착되어 있는 비교적 얇은 Stern layer와 이보다 바깥쪽에 형성되는 상대이온들이 비교적 자유롭게 움직이는 확산층(diffuse layer)으로 이루어진다.

Fig. 9에 나타난 바와 같이, KCl 100 mM에 대한 0.01 mM에서의 전기이중층의 확장은 100배에 달한다. Dead-end 막여과에 의한 라텍스의 시간에 따른 투과플럭스로부터 비케이크저항과 케이크층의 압축률을 산출한 결과, 용액의 이온화세기가 높은 조건에서 라텍스는 거의 비압축성임을 확인할 수 있었다. 생체고분자인 BSA와 단단한 무기질 입자인 고령토(kaolin)에 대해서도 s 값을 측정하였는데, pH 6과 KCl 1.0 mM 인 조건에서 BSA는 0.81, 고령토 입자는 0으로 나타났다.

4. 결 론

콜로이드 현탁용액의 막여과에 관련된 많은 실험결과에서, 투과플럭스를 결정짓는데 있어서 막 양쪽의 압력차이와 함께 용액의 조건이 크게 작용한다는 사실이 널리 알려져 왔다. 그럼에도, 이러한 현상을 이해하

기 위해 멤브레인 전위의 개념과 콜로이드 입자에서의 정전기적 상호 작용 원리를 근거로 하여 설명하려는 연구는 최근에 와서야 비로소 활발히 진행되고 있다.

폴리아크릴로니트릴 공중합계열의 한외여과막과 폴리스타이렌 라텍스 모델 콜로이드에 대한 제타전위 측정결과 pH값에 따라 표면이 양(+)이나 음(-)전하로 하전됨을 알았다. 폴리스타이렌 라텍스를 fully retentive dead-end 막여과시킨 결과, 막 양쪽의 압력차이가 감소할수록 투과플럭스에 대한 용액의 이온화세기 영향은 증가함을 보여 주었다. KCl 0.01 mM에서의 투과플럭스에 대한 KCl 100 mM에서의 투과플럭스 감소율이, 압력차이 Δp 가 24 psi에서는 약 10%이지만 4 psi에서는 약 16%까지 육박하는 것으로 산출되었다.

라텍스의 투과플럭스 데이터에 시간에 따른 케이크층의 성장에 대해 유도된 관계식을 적용하여 비케이크저항과 케이크층의 압축률을 각각 얻었다. 용액의 이온화세기가 감소하면 라텍스 입자 주위의 전기이중층이 확장되어 입자들간의 정전반발 상호작용이 크게 작용된다. 이에 따라, 공극률이 큰 케이크층이 막표면 위에 형성되어 케이크저항이 낮아짐은 물론 투과플럭스는 증가하는 것이다. KCl 100 mM에서의 라텍스 입자는 거의 hard-sphere로서 비압축성 특성을 갖게 되지만, KCl 농도가 낮아지면 점차 압축성의 거동을 보이는 것으로 확인되었다. 하지만, 압력차이에 따른 비케이크저항의 변화인 라텍스의 압축률 계수값은 BSA의 0.81 수준보다는 상당히 낮은 범위에 있었다.

사용기호

A	: contacted area of membrane [cm ²]
E	: streaming potential [mV]
J	: permeate flux [cm/min]
J ₀	: initial flux [cm/min]
l	: pore depth [cm]
n _p	: number of pores per unit area [1/cm ²]
p	: transmembrane pressure [psi]
R _c	: cake resistance [1/cm]
\hat{R}_c	: specific cake resistance [1/cm ²]
R _m	: membrane resistance [1/cm]
r _p	: pore radius [cm]
s	: compressibility factor [-]
t	: time [min]
V	: permeate volume [cm ³]

그리스 문자

α	: constant in Eq. 9 [-]
δ_c	: cake layer thickness [cm]
ϵ	: dielectric constant [C/V · cm]
ζ	: zeta potential [mV]
η	: permeate viscosity [g/cm · sec]
κ	: inverse Debye length [1/nm]
λ_o	: solution conductivity [1/ohm · cm]
ρ_s	: particle density [g/cm ³]
Φ_c	: volume fraction of particle in a cake layer [-]
Φ_s	: volume fraction of particle in a bulk solution [-]

참고문헌

1. Nakao, S.: *J. Membrane Sci.*, **96**, 131(1994).
2. Mulder, M.: "Basic Principle of Membrane Technology," Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(1996).
3. Cheryan, M.: "Ultrafiltration and Microfiltration, Handbook," Technomic, Lancaster, PA(1998).
4. Davis, R. H.: *Sep. Purif. Methods*, **21**, 75(1992).
5. Belfort, G., Davis, R. H. and Zydney, A. L.: *J. Membrane Sci.*, **96**, 1(1994).
6. Faibish, R. S., Elimelech, M. and Cohen, Y.: *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 77(1998).
7. Bowen, W. R., Calvo, J. I. and Hernandez, A.: *J. Membrane Sci.*, **101**, 153(1995).
8. Wijmans, J. G., Nakao, S. I. and Smolders, C. A.: *J. Membrane Sci.*, **40**, 149(1989).
9. van den Berg, G. B. and Smolders, C. A.: *Desalination*, **77**, 101(1990).
10. Song, L.: *J. Membrane Sci.*, **139**, 183(1998).
11. Iritani, E., Nakatsuka, S., Aoki, H. and Murase, T.: *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 177(1991).
12. Mukai, Y., Iritani, E. and Murase, T.: *J. Membrane Sci.*, **137**, 271(1997).
13. Christel, C., Marianne, N. and Pierre, A.: *J. Membrane Sci.*, **88**, 211(1994).
14. Lee, S. Y., Chun, M. S. and Kim, J. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 173(2000).
15. Rushton, A., Ward, A. S. and Holdich, R. G.: "Solid-Liquid Filtration and Separation Technology," VCH, New York(1996).