

음전하를 띤 Microsphere에 의한 정전기적 반발력이 정밀여과에서 투과 플럭스에 미치는 영향 고찰

박정민 · 최성욱 · 방시원 · 함승주[†] · 김종현 · 김우식*

연세대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 7월 6일 접수, 2001년 10월 5일 채택)

Effect of Electrostatic Interaction on the Permeate Flux During Microfiltration of Negatively Charged Microspheres

Jung-Min Park, Sung-Wook Choi, Si-Won Pang, Seungjoo Haam[†], Jung-Hyun Kim and Woo-Sik Kim*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received 6 July 2001; accepted 5 October 2001)

요 약

본 연구에서는 일정 압력하에서 음전하를 띤 microspheres의 정전기적 반발력에 따른 투과 플럭스의 변화에 관하여 고찰하였다. Microsphere의 정전기적 반발력에 관한 영향을 관찰하기 위해 표면전하 밀도(N_c : 0.45, 5.94, 9.14, 10.25)가 각각 다른 poly(Styrene/Methacrylic acid) microspheres를 제조하였다. 교반속도는 300, 400, 600 rpm, 이온강도는 0.1, 0.01, 0.001로 변화시켜 실험하였다. 투과 플럭스는 표면전하밀도, 교반속도, 이온강도에 큰 영향을 받을 수 있었으며, 투과 플럭스는 표면전하밀도가 클수록, 교반속도가 증가할수록, 이온강도가 작을수록 증가함을 알 수 있었다. 교반속도가 크면 막표면의 농도분극층의 두께가 얇아지기 때문에 투과 플럭스는 증가한다. 이온강도가 작을수록, 표면전하밀도(surface charge density)가 클수록 투과 플럭스가 커지는 원인은 microspheres의 정전기적 이중 층의 두께가 두꺼워짐에 따라 입자 사이의 거리가 멀어져 공극률(porosity)이 커지기 때문이다. 정상상태 플럭스 자료로부터 비 저항 정의식을 이용하여 케이크층의 공극률을 구할 수 있었다. 전하를 나타내지 않는 polystyrene microspheres의 입자크기가 480 nm일 때 농도분극 층의 이론적인 공극률은 0.211이었고, microspheres의 표면이 methacrylic acid로 완전히 개질된 것은 비 저항정의식에 의해 3.04로 계산되었다. 또한 microspheres들간의 정전기적 상호작용력이 작아지면 농도분극층의 공극률도 줄어드는 것을 알 수 있었다.

Abstract – The effect of the surface charge density(N_c : 0.45, 5.94, 9.14 and 10.25) and the stirrer speed (300, 400 and 600 rpm) on the variation of permeate flux was investigated in a stirred cell filled with negatively charged microspheres under constant pressure. It was found that the permeate flux depended on the surface charge density, the ionic strength and the stirrer speed. High permeate flux was obtained in the condition of high surface charge density, low ionic strength and high stirrer speed due to the force of electrostatic interaction between microspheres. The porosity of a cake layer was calculated from the steady-state flux data. It was found that the reduction of porosity was due to a decrease in repulsive interaction between microspheres.

Key words: Microspheres, Permeate Flux, Surface Charge Density, Ionic Strength, Electrostatic Interaction

1. 서 론

정밀여과(microfiltration)는 점토 입자, 단백질 그리고 다른 큰 입자 등을 포함하는 콜로이드 현탁액의 고액분리에 많이 사용되고 있다. 그러나 정밀여과 진행 시에 농도분극과 막 오염이 발생하여 투과 플럭스를 감소시키는 문제점을 갖고 있다. 콜로이드 용액의 정밀여과과정 동안에 입자들은 막 표면에 농도분극(concentration polarization)층을 형성하며 쌓인다. 이러한 농도분극 현상은 투과 플럭스의 수력학적 저항을 크게

하여 투과 플럭스를 감소시킨다.

정밀여과 공정에서 입자와 입자 또는 입자와 막 표면의 전기 화학적 상호작용력은 중요한 역할을 한다. 전기 화학적 상호작용력에 중요한 역할을 하는 pH와 염 농도가 투과 플럭스에 미치는 영향에 관해서는 많은 연구자들이 연구하여 보고하였다. 한 예로 alumina 정밀여과 막에 의해 분리되는 silica 입자의 투과 플럭스는 pH가 높을수록 증가한다는 것이 보고된 바 있다[1]. 이는 높은 pH에서는 입자가 큰 표면전하를 가지게 되어 입자들 간의 반발력이 커져 농도 분극 층의 형성이 방해받기 때문이다. McDonogh[2, 3]는 전하를 띤 silica 입자가 고분자막에 부착됨에 따라 나타나는 농도분극 저항과 입자의 zeta potential 값의 관계를 규명하였다. 농도분극 저항은 입자의 zeta potential 값이 증가할수록 감

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: haam@yonsei.ac.kr

소하는 것으로 조사되었다.

Tadros와 Mayes[4]는 다양한 전해질 농도에서 polystyrene 입자가 들어있는 현탁액의 실험을 통해 전해질 농도가 증가할수록 농도분극 층에 의한 저항이 커짐을 알아냈다. 이것은 전해질 농도가 증가할수록 입자의 전기 이중 층이 얇아져(입자의 유효반지름이 작아져) 농도 분극 층의 공극률이 감소하기 때문이었다.

과거에는 낮은 표면전하밀도의 carboxylated microspheres의 플럭스 거동에 대한 연구가 많이 진행되었다[5]. 대부분의 투과 플럭스 연구는 입자와 막 표면간에 존재하는 전기 화학적 상호작용력이 투과 플럭스에 미치는 영향에 미치는 지에 중점을 두었다. 그러나 본 연구에서는 입자와 입자사이의 전기 화학적 상호작용력이 투과 플럭스에 미치는 영향에 중점을 두었다. 이를 위하여 본 연구에서는 주단량체인 styrene(S)에 공단량체인 methacrylic acid(MAA)의 양을 달리하여, 중합에 의하여 표면전하밀도가 다른 microspheres를 제조하였다. Microspheres에 MAA가 많이 부착될수록 표면전하밀도가 높아져 입자들간의 정전기적 상호작용력도 커지게 된다. 본 연구에서는 위의 방법으로 제조한 microspheres를 이용하여 정전기적 상호작용력이 투과 플럭스에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 재료

단백질은 Sigma Chemical Co.의 bovine albumin(BSA, A-7906)을 탈이온 증류수에 용해시켜 사용하였다. Table 1에 그 특성을 나타내었다[6].

Styrene(S)과 MAA는 Junsei Chemical Co.(Japan)로부터 구입하여 Aldrichs inhibitor remover column(catalog number 306312)으로 정제하여 사용하였다. 개시제인 Potassium persulfate(KPS)는 (주) 삼진순약(Korea)으로부터 구입하였다. 제조한 microspheres는 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 1:1 당량비로 혼합된 Dowex MR-3(Sigma Chemical Co., I-9005)를 이용하여 counter ion을 제거한 후 serum replacement method[6]를 사용하여 homopolymer와 다른 불순물을 제거하였다. 완충용액으로 사용되는 pH 4.5 acetic buffer는 sodium acetate와 acetic acid(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd., Japan)를 섞어 만들었다. 실험을 위해 사용한 막(Orange Sci. Co., Belgium)은 pore size 0.2 μm 의 PES 평판막이었다. 실험에서 사용한 모든 물은 Elgastatx UHQ system(UK)에서 제조한 초순수였다.

2-2. Microspheres의 제조와 특성분석

Microspheres는 styrene(S)을 주단량체로, MAA를 공단량체로 사용하였다. Microspheres는 질소분위기 하의 1.5 L 반응기에서 중합온도 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 회분식 무유화제 유화 공중합법을 행하여 제조하였다. Table 2과 3에 제조방법을 나타내었다. 1차 세척된 라텍스를 400 mL stirred cell (Amicon, model 8400, USA)에 투입한 후 증류수로 배출액의 전도도가 탈이온 증류수의 전도도와 같아질 때까지 세척하였다.

Microspheres의 평균 직경은 particle size analyzer(Capillary Hydrodynamic Fractionation, CHDF-1100, Matec Applied Sciences, USA)에 의해, 표면전하밀도는 NaOH용액을 이용한 전도도적정기(HI 8633 conductivity meter, Portugal)를 이용한 전도도 적정실험결과를 이용해 계산에 의해 구하였다.

Table 1. Recipe for the low carboxylated PS/PMAA microspheres using batch copolymerization method

| | S(g) | MAA(g) | KPS(g) | D.D.I. water(g) |
|------|------|--------|--------|-----------------|
| CM-1 | 60 | 0.6 | 0.24 | 600 |

Table 2. Recipe for the highly carboxylated PS/PMAA microspheres using two stage shot growth method

| Two-stage shot growth method | | |
|------------------------------|-----------------------|-----------|
| | Recipe | Amount(g) |
| First stage | S | 60.0 |
| | MAA(methacrylic acid) | 0.60 |
| | KPS | 0.24 |
| | DDI water | 600 |
| Second stage | Monomer(S/MAA) | |
| | CM-2 | 13.5/1.5 |
| | CM-3 | 12.0/3.0 |
| | CM-4 | 9.0/6.0 |
| | KPS | 0.048 |

Table 3. Characterization results of the various microspheres

| | $N_c(\text{nm}^{-2})$ | $D_p(\text{nm})$ |
|------|-----------------------|------------------|
| CM-1 | 0.45 | 480 |
| CM-2 | 5.94 | 480 |
| CM-3 | 9.14 | 480 |
| CM-4 | 10.25 | 480 |

2-3. 실험순서

Acetic buffer와 라텍스를 0.2 μm 정밀 여과 막(Orange Co., Belgium)을 장착한 stirred cell에 넣어 전체 부피는 30 mL, 비 표면적은 0.19 m^2/mL 가 되게 만들었다. Stirred cell을 교반시키며, 약 1 m위의 높이에서 같은 완충 용액을 흘려주어 투과 플럭스가 정상상태에 이를 때까지 계속하였다.

시간에 따른 투과 플럭스의 변화를 살펴보기 위해 stirred cell을 통하여 나오는 용액을 3분마다 컴퓨터에 RS 232 C로 연결되어 있는 저울(precision plus, Ohaus Co., USA)로 무게를 측정하여 투과 플럭스를 결정하였다. 위와 같은 실험을 교반속도(300, 400, 600 rpm), 이온강도(0.1, 0.01, 0.001)와 표면전하밀도(N_c : 0.45, 5.94, 9.14, 10.25)를 변화시켜 반복하였다. 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

입자간의 상호반발력이 투과 플럭스에 미치는 영향을 조사하기 위하여 표면전하밀도가 다른 microspheres를 제조하였으며, Table 4에 특성 분석 자료를 나타내었다. 또한 표면전하밀도의 영향을 조사하기 위해서

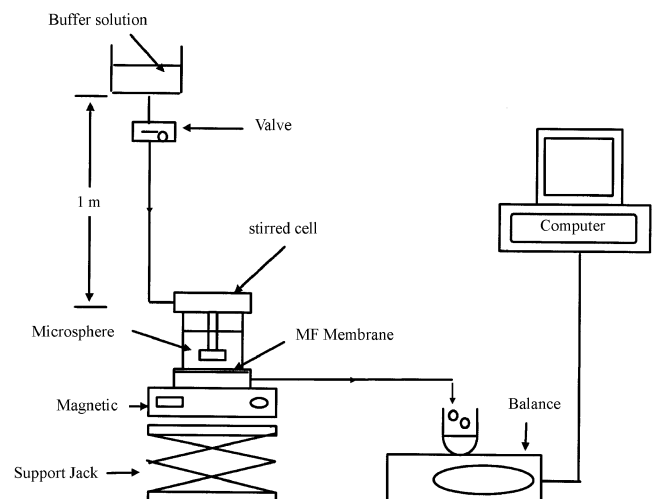


Fig. 1. Experimental apparatus.

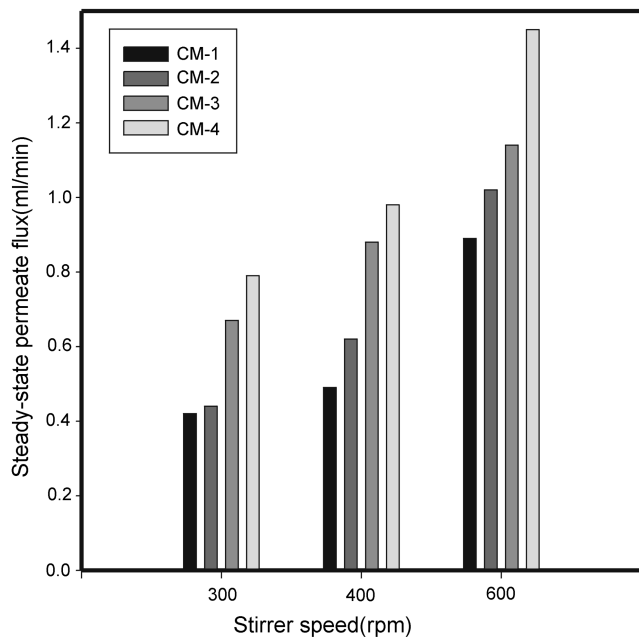


Fig. 2. Steady-state permeate flux with different stirrer speeds and surface charge density.

는 microspheres의 입자크기가 500 nm가 되도록 제조하여 실험에 사용하였다.

교반속도와 표면전하밀도의 영향을 알아보기 위해서는 이온강도와 pH를 각각 0.01과 4.5로 고정하였으며, 이온강도의 영향을 알아보기 위해서는 교반속도와 pH를 각각 400 rpm과 4.5로 고정하여 실험하였다.

3-1. 투과 플럭스에 미치는 표면전하밀도의 영향

Fig. 2는 정상상태 투과 플럭스에 대한 여러 가지 교반속도와 표면전하밀도의 영향을 보여주고 있다.

교반속도가 빠를수록 투과 플럭스가 증가하는 경향을 보였으며 이는 기계적 교반으로 인해 shear stress가 증가하여 농도 분극 층의 두께가 얇아지기 때문이다.

표면전하밀도가 증가할수록 투과 플럭스가 증가하는 경향을 보였다. 이는 microspheres의 표면전하밀도가 증가할수록 입자가 영향을 미치는 유효반지름이 커지기 때문에 나타나는 현상이다[2, 8]. Fig. 3은 표면전하밀도와 입자의 유효반지름간의 관계를 설명하기 위한 모식도이다. 표면전하밀도가 큰 microspheres는 유효반지름이 크기 때문에 microspheres간의 공극률이 증가하게 되어 투과 플럭스가 증가하게 된다.

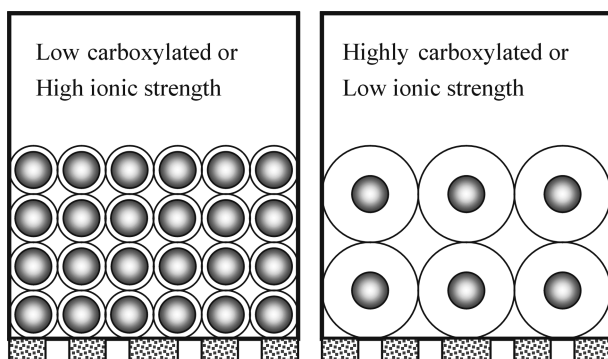


Fig. 3. Schematic diagram illustrating effect of surface charge density on permeate flux.

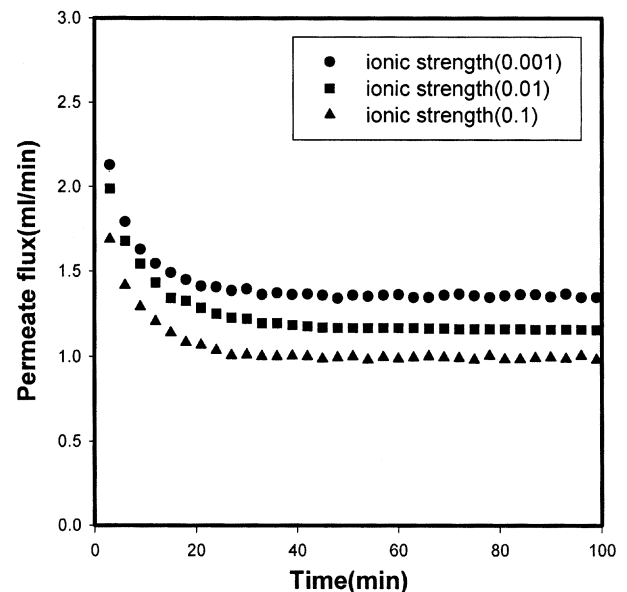


Fig. 4. Permeate flux vs. time at various ionic strength.

3-2. 투과 플럭스에 미치는 이온강도의 영향

Fig. 4는 여러 가지 이온강도에서의 시작에서 정상상태에 도달한 후까지의 투과 플럭스 결과를 보여주고 있다. 이온강도가 클수록 정상상태 투과 플럭스가 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 이온강도가 클수록 입자 둘레의 전기 이중 층의 두께(유효 반지름)가 얇아지기 때문인 것으로 사료된다[9].

아래의 Debye-Huckel식에 따르면,

$$\psi = \psi_0 \exp(-KZ) \quad (1)$$

위 식에서 ψ =표면 포텐셜(mV), K =Debye 길이(m^{-1}), Z =거리(m)이다.

용액에서의 전기적 전위는 입자의 표면으로부터의 거리에 따라 지수함수적으로 감소한다. K 는 전해질 농도에 직접적인 관계가 있으며 전기 이중 층의 두께와도 상호작용의 관계가 있다. 입자의 주위에 존재하는 전하들 중에 입자의 전하와 상반되는 전하가 microspheres 표면에 부착되는 동안 전기 포텐셜(반발력)은 더 작아진다. 그러므로 이온강도가 증가할수록 농도분극 층은 더 조밀하게 되어 투과 플럭스가 감소하는 경향을 보이게 된다.

3-3. 표면전하밀도와 공극률과의 관계

일정한 압력하의 여과에서 투과 플럭스는 아래의 저항 모델로 표현할 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (2)$$

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad (3)$$

J =투과 플럭스(ml/min), P =막 횡단 압력(Pa), μ =점성계수($Pa \cdot s$), R_t =총 저항(m^{-1}), R_m =막 저항(m^{-1}), R_c =케이크 저항(m^{-1}), R_f =막 오염에 의한 저항(m^{-1})이다. 아래의 비 저항 정의식에서

$$R_c = \frac{180(1-\epsilon)}{4r^2 \rho \epsilon^3} \quad (4)$$

R_c =비 저항($m \cdot kg^{-1}$), ϵ =케이크의 공극률(-), r =입자의 반지름(m), ρ =입자의 밀도($kg \cdot m^{-3}$)이다.

본 실험에서는 동일한 막을 사용하였으므로 막 저항은 일정하며, 막

의 기공보다 직경이 큰 microspheres만을 가지고 실험을 하였으므로 막 오염에 의한 저항은 무시할 수 있다. 그러므로 본 실험에 적용되는 저항 모델은 아래와 같다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \left[R_m + \frac{180(1-\epsilon)}{4r^2 \rho \epsilon^3} \right]} \quad (5)$$

따라서 비 저항만이 투과 플럭스 값에 영향을 준다. 비 저항값은 실험에 의해 구한 투과 플럭스 값을 위의 식에 대입하여 구하였다[5]. 이렇게 구한 비 저항값을 비 저항 정의식에 대입하여 케이크의 공극률을 구하였다.

Fig. 5는 표면전하밀도에 따른 비 저항 층의 공극률을 비 저항 정의식에 의해 계산한 결과이다. 이것은 비 저항층의 공극률이 표면전하밀도에 연관되어 있음을 보여준다. 비 저항 층의 공극률은 표면전하밀도가 증가함에 따라 커지는 경향을 보였다. 전하를 나타내지 않는 polystyrene microspheres의 입자크기가 480 nm일 때 농도분극 층의 이론적인 공극률은 0.211[10]이다. 그러나 비 저항 층의 공극률은 표면 개질에 의해 표면전하밀도를 증가시켜 향상시킬 수 있다. 만약 microspheres의 표면이 MAA로서 완전히 개질되었다면 비 저항 정의식에 의해 비 저항 층

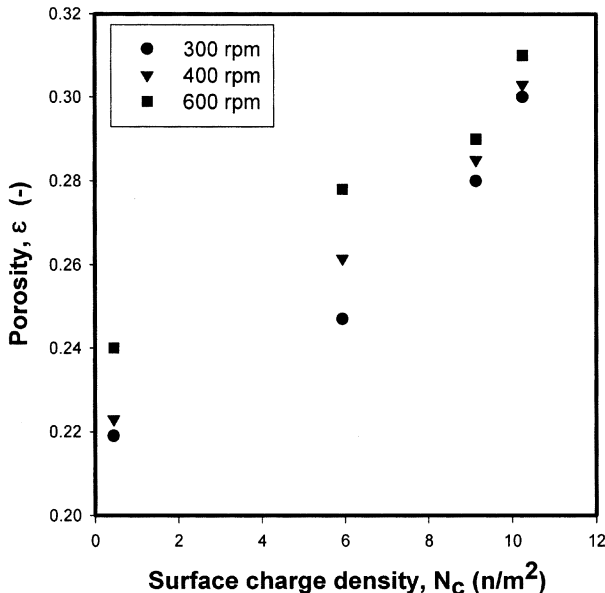


Fig. 5. Calculated porosities of a cake layer with different surface charge densities.

의 공극률 값은 3.04로 계산된다. 그러므로 표면전하밀도는 공극률의 함수로 표현될 수 있다[11, 12].

Fig. 3에 나타난 것과 같이 이중 층의 두께(또는 입자의 유효반지름)는 표면전하밀도 뿐만 아니라 이온강도에 크게 영향을 받는다.

3-4. 흡착된 단백질이 투과 플럭스에 미치는 영향

Fig. 6은 표면전하밀도가 다른 각각의 microspheres에 농도가 다른 단백질 용액을 첨가하여 단백질이 흡착된 microspheres를 이용한 투과 플럭스 실험의 결과를 보여주고 있다.

CM-1은 표면전하밀도가 1 이하로 매우 작으므로 적은 양의 단백질 흡착에도 쉽게 그 안정성을 잃어버린다. 따라서 투과 플럭스 변화에 따른 단백질 농도에 대한 변화가 거의 없으므로 본 실험에서는 CM-1에 대해서는 단백질이 흡착될 때의 투과 플럭스 변화 그래프를 도시하지 않았다.

단백질을 흡착시킨 microspheres와 흡착시키지 않은 microspheres의 투과 플럭스를 비교해보면 전자가 후자보다 투과 플럭스가 훨씬 증가함을 알 수 있었다. 이는 단백질의 흡착으로 인한 입자간의 응집이 발생하여 유효반지름의 크기가 커졌기 때문이다[13-17].

단백질의 농도가 증가할수록 투과 플럭스는 감소하는 경향을 보였다. Microspheres에 부착되는 단백질의 농도가 높아질수록 막 기공의 내부에 흡착되는 단백질의 양이 많아지기 때문에 단백질의 농도가 증가할수록 투과 플럭스는 감소하는 경향을 보였다. Fig. 6의 (a)-(c)를 비교해보면 표면전하밀도가 낮은 microspheres를 가지고 실험을 할 때 보다 표면전하밀도가 높은 microspheres를 가지고 실험을 하였을 때 농도증가에 따른 투과 플럭스의 증가량이 더욱 커짐을 알 수 있다. 이는 표면전하밀도가 높은 microspheres 일수록 단백질을 흡착시킨 후에도 응집된 입자들간의 정전기적 반발력이 강하게 작용하기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

정밀여과 실험에서 투과 플럭스는 표면전하밀도, 이온강도, 교반속도에 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 표면전하밀도와 이온강도는 유효입자의 크기(입자의 전기 이중층의 두께)에 영향을 미쳤으며 표면전하밀도가 클수록, 이온강도가 작을수록 유효 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

전하를 띄지 않는 microspheres의 케이크 공극률은 0.211로 계산되었고, 표면이 methacrylic acid로 완전 개질된 microspheres는 0.304로 나타났다. 따라서 유효입자의 크기가 증가할수록 농도분극 층의 공극률이 커지게 되어 투과 플럭스가 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

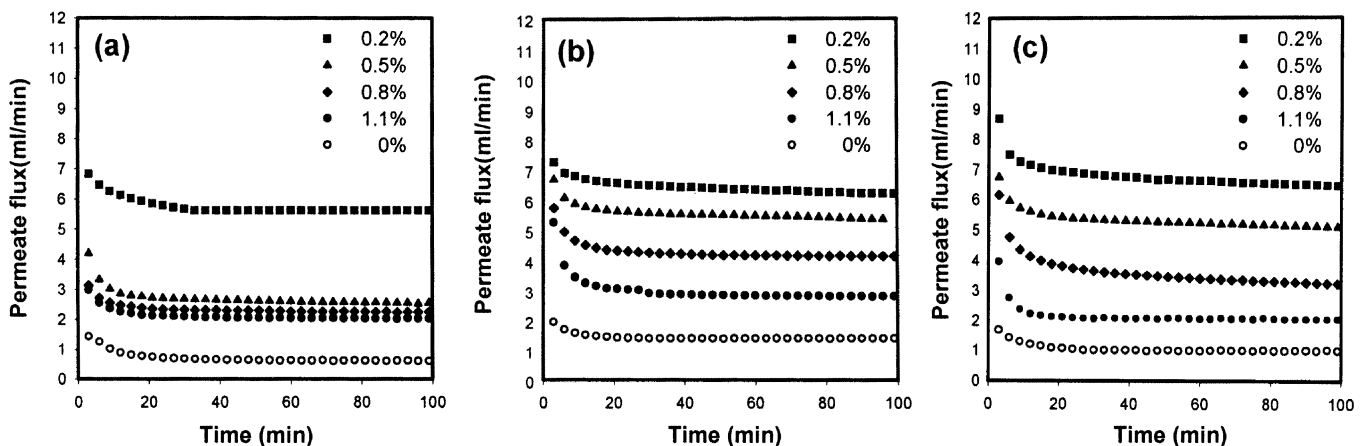


Fig. 6. Permeate flux vs. time with the concentration of BSA solution at the surface charge density: (a) CM-2, (b) CM-3, (c) CM-4.

교반속도는 농도분극 층의 두께에 큰 영향을 미쳤으며 교반속도가 빠를수록 농도분극 층의 두께는 얇아지는 경향을 보였다. 따라서 큰 투과 플럭스를 얻기 위해서는 높은 표면전하밀도, 낮은 이온강도, 빠른 교반 속도가 요구된다.

감 사

본 연구는 연세대학교 생물산업소재 연구센터(과제번호: 1994S0018)와 과학기술부 국가지정연구실(2000-N-NL-01-C-032)사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사합니다.

사용기호

| | |
|---------------|--|
| N_c | : the number density of carboxyl groups [nm^{-2}] |
| ψ | : surface potential [mV] |
| K | : Debye length [m^{-1}] |
| Z | : distance [m] |
| J | : permeate flux [ml min^{-1}] |
| ΔP | : transmembrane pressure [Pa] |
| μ | : dynamic viscosity [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] |
| R_t | : total resistance [m kg^{-1}] |
| R_m | : membrane resistance [m kg^{-1}] |
| R_c | : specific resistance [m kg^{-1}] |
| R_f | : fouling resistance [m kg^{-1}] |
| ε | : voidage [-] |
| γ | : effective particle radius [m] |
| ρ | : density [kg m^{-3}] |

참고문헌

1. Hoogland, M. R., Fane, A. G. and Fell, C. J. D.: "The Effect of pH on the Cross-flow Filtration of Mineral Slurries Using Ceramic Membranes," 1st ed., Trans. Tech. Publications, Montpelier(1990).
2. McDonogh, R. M., Fane, C. J. D. and Fell, A. G.: *J. Membr. Sci.*, **21**, 285(1984).
3. Hunter, R. J.: "Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications," Academic Press, London(1981).
4. Tadros, M. E. and Mayes, I.: "Effects of Particle Properties on Filtration of Aqueous Suspensions," Sanasundaram Ed., New York(1980).
5. Choi, S. W., Yoon, J. Y., Haam, S. J., Jung, J. K., Kim, J. H. and Kim, W. S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 270(2000).
6. Dawson, R. M. C., Elliott, D. C., Elliott, W. C. and Jones, K. M.: "Data for Biochemical Research," 3rd Ed., Oxford Univ. Press, Oxford(1986).
7. El-Aasser, M. S.: "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology," Vol. II, Emulsion Polymers Institute, Bethlehem, LA(1984).
8. Baker, R. J., Fane, A. G., Fell, C. J. D. and Yoo, B. H.: *Desalination*, **53**, 81(1985).
9. Chang, D. J., Hsu, F. C. and Hwang, S. J.: *J. Membr. Sci.*, **98**, 97(1995).
10. Lee, Y. H. and Clark, M. M.: *J. Membr. Sci.*, **149**, 181(1998).
11. Buscall, R., Corner, T. and Stageman, J. F.: "Polymer Colloids," Elsevier Applied Science Publishers LTD, New York(1985).
12. Myers, D.: "Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications," VCH Publishers, NY(1991).
13. Bacchin, P., Aimar, P. and Sanchez, V.: *J. Membr. Sci.*, **115**, 49(1996).
14. Hong, S. K., Faibish, R. S. and Elimelech, M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **196**, 267(1997).
15. Causserand, C., Jover, K., Aimar, P. and Meireles, M.: *J. Membr. Sci.*, **137**, 31(1997).
16. Lee, Y. H. and Clark, M. M.: *J. Membrane Sci.*, **149**, 181(1998).
17. Huisman, I. H., Tragardh, G. and Tragardh, C.: *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 281(1999).