HWAHAK KONGHAK Vol. 41, No. 1, February, 2003, pp. 45-50

하전된 마이크로 기공에서의 흐름에 따른 다분산 콜로이드 서스펜션의 임계 투과플럭스 거동에 관한 연구

전명석† · 김 효*

한국과학기술연구원 복잡유체 및 멤브레인연구팀
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
*서울시립대학교 화학공학과
130-743 서울시 동대문구 전농동 90
(2002년 7월 2일 접수, 2002년 11월 27일 채택)

On the Behavior of Critical Permeate Flux of Polydisperse Colloidal Suspension According to Flows in a Charged Micro-Pore

Myung-Suk Chun† and Hyo Kim*

Complex Fluids and Membrane Team, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
**Chemical Engineering Department University of Seoul, 90 Cheonnong-dong, Dongdaemun-ku, Seoul 130-743, Korea*
(Received 2 July 2002; accepted 27 November 2002)

요 약

다공성 매질에 의한 콜로이드 입자의 교차흐름(crossflow) 여과에서 유체는 매질을 투과하고 분산 입자는 매질 표면으로 이동한다. 여기서, 입자를 부상시켜 매질 표면에서 멀어지게 하는 역전달(back transport)에 관계하는 브라운 확산, lateral migration, shear-induced diffusion, 그리고 interaction-enhanced migration으로부터 임계 투과플럭스(critical permeate flux)가 결정된다. 본 연구에서는, 평균 기공크기가 0.4 μm이고 다분산 카올린 입자가 0.1-2.6 μm 크기인 부분배제(partial rejection) 조건에서, 하전된 기공과 분산 입자들간의 상호작용이 임계 투과플럭스에 미치는 영향에 대한 실험결과를 얻었다. pH 3.3 이상에서는 기공과 카올린 입자는 모두 음전하를 띄었고, pH가 증가하면 제타전위 크기도 증가하였다. 완전배제(complete rejection)인 기존 연구결과에서는, 입자와 입자간의 정전 반발력으로 제타전위가 증가할수록 임계 투과플럭스도 증가하였다. 반면에, 본 연구에서와 같이 입자들이 기공을 일부 투과하는 부분배제에서는, 높은 pH에서 임계 투과플럭스값이 낮게 나타났다. 이는 입자와 기공벽면간의 상호작용에 의한 현상으로, 낮은 pH에서는 기공 크기보다 작은 입자들이 비교적 수월하게 기공으로 진입하지만, 높은 pH에서는 입자와 기공간의 강한 정전 반발력으로 입자들이 기공으로 진입하는 대신에 기공 입구에 케이크층을 형성함으로 예상되었다. pH에 따른 입자 배제율의 결과가 이 현상을 확인시켜 주었고, 결국 부분배제에서는 입자와 기공간의 상호작용이 임계 투과플럭스에 중요함을 알았다.

Abstract – For the crossflow filtration of colloidal suspension with porous media, the fluid permeates through the media, while the particles move toward the media surface. The critical permeate flux is influenced by the back transport associated with Brownian diffusion, lateral migration, shear-induced diffusion, and interaction-enhanced migration. We performed a series of experiments on the effect of interaction between the particles and the micro-pore wall by adopting the partial rejection with conditions of polydisperse Kaolin particles of 0.1-2.6 μm and average pore size of 0.4 μm. Above pH 3.3, both the particles and the pore wall are negatively charged, and the magnitude of zeta potential increases with increasing pH value. Many previous studies show that the critical permeate flux of the complete rejection notably increases with increasing zeta potential. An opposite behavior has been obtained in this study of the partial rejection, where the particles can favorably permeate the micropores. This is because that the stronger electrostatic repulsion hardly makes the particles permeate as pH increases, resulting in a development of the cake layer close to the pore entrance. The rejection data allow us to confirm this phenomenon, meaning that the long-range interaction between the particles and the pore wall essentially affects the critical permeate flux for the partial rejection.

Key words: Micro-Pore, Critical Permeate Flux, Zeta Potential, Colloidal Suspension, Long-Range Interaction, Particle Rejection

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mschun@kist.re.kr

1. 서 론

마이크로미터 크기 수준의 기공을 갖는 다공성 매질로 콜로이드 서스펜션이 여과되는 경우에, 가해지는 압력 차이에 의한 입자의 침강속도와 이와 반대로 유체역학적 상호작용(hydrodynamic interaction) 및 물리화학적 상호작용에 의한 역전달(back transport) 속도가 존재한다. 침강속도에 비해 입자의 역전달 속도가 크면, 입자는 침강하지 않고 투과플럭스는 계속 일정하게 유지된다. 이같이 다공성 매질 표면위에 입자가 쌓이지 않는 상태로 얻을 수 있는 최대 플럭스를 임계 투과플럭스(critical permeate flux)로 정의한다.

임계 투과플럭스와 관련해서 마이크로 기공을 갖는 전형적인 다공성 매질인 멤브레인 분야 연구자들의 연구 결과들을 우선 찾아 볼 수 있다[1-3]. 그런데, 임계 투과플럭스를 이해하기 위한 여과과정에서 입자의 침강거동에 관해서는 유체역학적 상호작용에 대한 해석이 먼저 연구되었다[4-6]. 한편, Bacchin 등[7]은 입자의 침강속도를 서스펜션의 유체역학적 조건과 함께 물리화학적 특성과 연결시킨 모델을 제안하였다. 여기서, 물리화학적 특성은 확산과 입자들간의 상호작용에너지에 의한 퍼텐셜 장벽(potential barrier)을 대변한다. 그들은 단백질과 점토(clay) 서스펜션에 대한 실험결과를 모델결과와 비교하였는데, 하전된 입자들의 제타전위(zeta potential)가 증가할수록 임계 투과플럭스는 증가하였다. 콜로이드 입자들의 제타전위 증가에 따른 임계 투과플럭스의 증가는 입자들간의 먼거리(long-range) 정전 반발력(electrostatic repulsive force)으로 입자 침강속도가 감소하기 때문으로 설명되는데, Yoon 과 Lee[8]의 실험결과에서도 유사한 거동이 제시되어 있다. 기공(pore) 크기가 0.2 μm이고, 입자크기가 0.1-10 μm 범위인 그들의 결과에서, 입자크기가 증가할수록 임계 투과플럭스의 증가 정도가 현저해짐을 볼 수 있다. 한편, 라텍스 입자의 크기와 제타전위에 따른 임계 투과플럭스의 변화거동을 살펴본 Harmant와 Aimar[9]의 결과에서도 제타전위 증가에 따라 임계 투과플럭스도 증가하였다.

그러나 이들 연구에서는 기공크기가 입자크기보다 작은 완전배제(complete rejection) 조건이거나, 기공벽면이 하전되어 있지 않아서 입자와 기공간의 상호작용은 없고 입자와 입자간의 상호작용만 있는 경우이다. 입자크기가 일정하지 않은 다분산(polydisperse)인 경우는 일부 입자들이 기공크기보다 작을 수 있는 부분배제(partial rejection) 조건이다. 그러면, 기공을 통해 흐르는 서스펜션에 분산되어 있는 입자와 기공벽면간에는 먼거리 상호작용이 있게 된다. 이런 경우, 임계 투과플럭스 거동은 완전배제 경우와는 다른 흥미로운 특징을 보일 것으로 예측되지만, 이에 대한 연구는 아직 본격적으로 수행되지 않은 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는, 하전된 마이크로 기공벽면과 서스펜션에 분산되어 있는 하전 콜로이드 입자들간의 상호작용이 임계 투과플럭스에 미치는 영향을 우선 실험적으로 고찰해 보고자 한다. 기공크기가 다분산 입자의 크기 범위내에 있어 부분배제를 만족하는 조건을 설정하고, 서스펜션의 pH 값에 의존되는 제타전위 변화에 따른 임계 투과플럭스의 변화를 관측하였다.

2. 콜로이드 입자의 역전달 원리와 임계 투과플럭스

Fig. 1과 같이 다공성 매질에 의한 콜로이드 입자의 교차흐름(crossflow) 여과에서, 가해진 압력차에 의해 유체는 매질을 투과하고 유체중에 부유되어 있는 입자는 매질 표면으로 이동하게 된다. 이 과정에서 입자에 작용되는 힘(즉, F_B와 F_F)들을 종합적으로 분석해보면, 유체와 입자의 밀도차이에 의한 중력 및 부력, 교차흐름에 따른 축방향 항력(axial drag), 투과에 의한 매질방향으로의 투과항력(permeation drag), 입자의 브라운 운동에 의한 확산, 입자의 관성부상(inertial lift)에 의한 lateral migration,

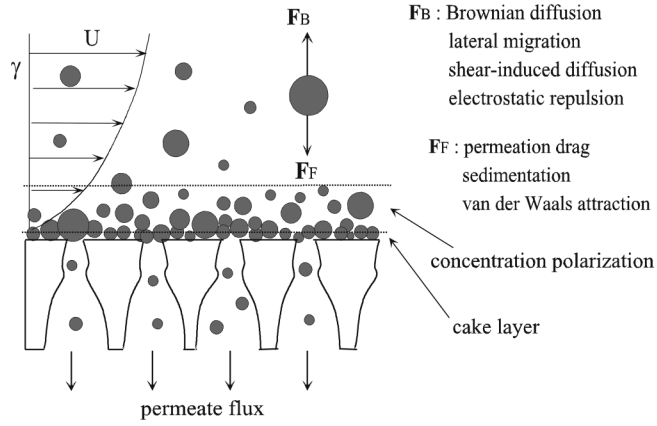

Fig. 1. Schematic of forces acting on a charged spherical colloid suspended in a laminar shear flow in the proximity of porous surface.

분산된 입자들간의 충돌에 의한 shear-induced diffusion, 그리고 입자와 입자 또는 입자와 매질표면사이의 먼거리 상호작용에 의한 interaction-enhanced migration이 존재한다. 이중에서, 입자를 부상시켜 매질표면에서 멀어지게 하는 역전달에 관계하는 브라운 확산, lateral migration, shear-induced diffusion, 그리고 interaction-enhanced migration이 임계 투과플럭스를 결정하게 된다[2].

유체가 다공성 매질을 투과하면서 일어나는 투과항력에 의한 입자 침강속도는 벌크보다 입자농도가 높은 농도분극층(concentration polarization layer)에 의한 입자의 역확산 속도와 평형을 이룬다. 여기의 평형 플럭스 관계식에 브라운 확산에 의한 Stokes-Einstein 확산계수가 도입된다. 층류전단흐름에서의 입자는 비선형 관성 효과로 회전하게 되고 그 결과 lateral migration이 일어난다[10]. 그 이동속도는 유체 밀도와 점도, 그리고 전단속도의 함수로 결정된다[4, 5]. 유동장에서의 서스펜션은 브라운 확산이외에 입자들 상호간 충돌에 의한 영향을 고려해야 하는데, 입자농도가 높을수록 이 영향은 커진다. 따라서 매질표면 부근의 입자농도가 높은 농도분극층에서 상대적으로 입자농도가 낮은 벌크 방향으로 입자를 이동시키는 shear-induced diffusion이 일어난다[6]. Interaction-enhanced migration은 하전된 콜로이드 입자들 사이에 기본적으로 존재하는 정전 반발력과 분산 유인력(attractive dispersion force)으로 대변되는 먼거리 상호작용에 기인한다. 정전 반발력은 입자 제타전위와 서스펜션의 전해질 이온농도에 따른 Debye length로, 분산 유인력은 입자크기와 Hamaker 상수로 결정된다[11].

기존 연구를 통해 제시되어 있는 관계식으로부터 각각의 플럭스 크기를 비교해 볼 수 있다. 벌크와 매질표면에서의 입자농도를 각각 1 Vol%와 60 Vol%, 명목전단속도(nominal shear rate)를 400 sec^{-1}, 입자 제타전위를 50 mV로 하고, 입자크기가 0.1-10 μm 범위에 대한 계산결과, 브라운 확산은 $0.1\text{-}5.4\times10^{-3}$ $L/m^2\cdot min$, lateral migration은 4.1×10^{-8} $\text{-}3.3\times10^{-3}$ $L/m^2\cdot min$, shear-induced diffusion은 $1.3\times10^{-3}\text{-}0.7$ $L/m^2\cdot min$, 그리고 interaction-enhanced migration은 2-11 $L/m^2\cdot min$의 범위로 대략 나타난다. 입자크기가 증가할수록, 브라운 확산은 점차 감소하지만 lateral migration, shear-induced diffusion, 그리고 interaction-enhanced migration은 증가하는 거동을 보인다. 이로부터, 0.1-10 μm 범위인 콜로이드 입자에서는 interaction-enhanced migration이 역전달에 중요한 비중을 차지함을 알 수 있다. 더우기 매질 내부의 마이크로 기공에서 서스펜션은 Reynolds number가 매우 낮은 흐름으로서 유체역학적인 힘들의 영향은 크게 감소한다. 반면에, 입자와 기공벽면사이의 먼거리 상호작용이 임계 투과플럭스의 결정에 중요한 영향을 미친다. 한편, 입자크기가 0.1 μm 이하로 되면 브라운 확산이, 10 μm 이상이 되면 lateral migration과 shear-induced diffusion이 점차 지배적으로 된다.

3. 실 험

3-1. 카올린 서스펜션 및 모델 중공사 기공

모델 입자로 크기가 0.1-4 μm 범위의 다분산인 무기질 콜로이드인 카올린(Kaolin, $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$)을 Sigma Chemical Co.에서 구입하였다. 카올린 분산액을 일정시간동안 수직 원통관에서 침강시켜 일정 높이 이상을 취하는 방법으로 서스펜션을 준비하였다. 입자크기분석기(particle size analyzer, Model LS230, Beckman Coulter Inc.)에 의한 측정으로, 평균크기는 1.2 μm이고 분포는 0.1-2.6 μm로 나타났다. 전해질 농도는 KCl 1.0 mM로 유지하였고, 카올린 입자의 응집을 방지하기 위하여 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 2.0 mM을 투여하였다. 광학현미경(SV 11, Carl Zeiss, Göttingen)으로 카올린 입자의 분산상태를 관측하여 Fig. 2와 같이 입자의 응집이 없음을 확인하였다. 증류수는 역삼투 정수기(Elgastat Prima RO, UK)로 3차 처리된 탈이온수를 사용하였다.

모델 중공사는 일본 Mitsubishi Chemical Co. 제품으로 친수성을 부여한 폴리에틸렌 재질로서, 내경과 외경이 각각 330 μm와 530 μm, 평균기공 직경이 0.4 μm이다. 모듈은 내경이 0.31 cm, 길이 13 cm인 투명한 Tygon 관과 양끝의 T-type 연결관으로 제작하였다. 중공사는 실험하기 전에 일정한 압력에서 30분간 증류수를 투과시켜 세척하는 전처리로 친수성을 높여서 본 실험에 사용하였다. 한편, 카올린 서스펜션에 대한 모델 중공사의 입자 배제율(particle rejection)을 확인하기 위해 각각의 pH에서 투과액의 입자농도를 자외선 흡수 분광기(UV Spectrophotometer, 8452A, Hewlett-Packard Co.)로 측정하였다.

3-2. 제타전위 측정

pH meter(MP 225, Mettler Toledo)로 서스펜션의 pH를 3.5, 7.0, 10.5로 각각 조절하고 이에 대한 제타전위를 측정하여 카올린 표면의 하전성을 확인하였다. 서스펜션의 전기전도도는 YSI conductance meter (Model 32)로, 입자 크기분포와 제타전위의 산출은 Zeta Sizer(Model 3000 HS, Malvern Instruments Ltd.)로 동시에 측정하였다. 이 기기의 원리는, 서스펜션 용액에 전기장을 걸어서 나타나는 전기영동(electrophoresis)에 의한 입자 이동도(mobility)를 감지하여 제타전위를 산출하는 방식이다. 즉, 광산란(light scattering)의 레이저를 통하여 감지된 입자 이동도는 도플러(Doppler) 원리에 의해 구해지고, 입자 이동도와 가해준 전기장과의 관계에서 Smoluchowski의 정의를 통해 입자 이동속도를 구하여 입자의 제타전위를 결정한다.

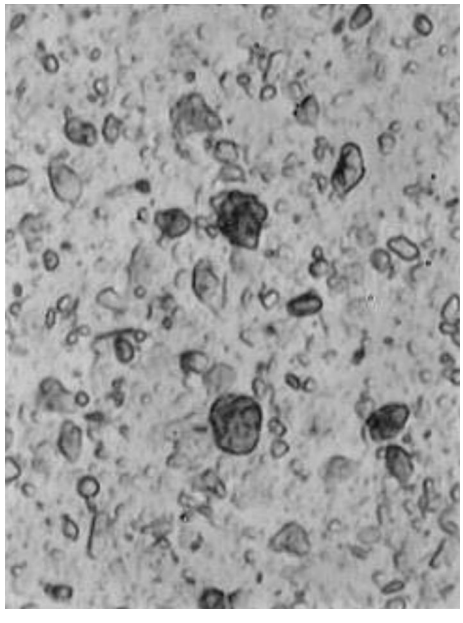

Fig. 2. Optical microscopy image of 1,000 ppm Kaolin suspension at pH 7.0 with magnification to 4,000×.

하전된 원통관 채널내부로 전해질 용액이 흐르면 벽면부근에 형성된 전기이중층의 외곽에 있는 확산층(diffuse layer)에서 이온전하들이 이동하게 되고, 이에 따라 electrical convection current인 streaming current가 유체 흐름방향으로 발생한다. 한편, 계속 축적되는 이온전하들로 기공 상하단 간에는 전하분포가 편재하므로 흐름전위인 계면동전위(electrokinetic potential)가 발생하여 전기장을 형성한다. 이 전기장은 유체흐름과 반대방향으로 electrical conduction current를 발생시키는데, 이는 벌크와 벽면에서 정의되는 conduction current의 합이다. 정상상태에서는 net current가 zero를 만족한다.

흐름전위차인 ΔV_s를 다공성 매질에 도입하면, 기공내부를 흐르는 이온전하량과 발생하는 전위차 비교를 통해 스턴층(Stern layer)에서 정의되는 제타전위 ζ와의 관계를 나타내는 Helmholtz-Smoluchowski(H-S) 식이 다음과 같이 유도된다[12, 13].

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta P} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta(\lambda_o + \lambda_s/R)} \fallingdotseq \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\lambda_o} \tag{1}$$

여기서, $\Delta V_s/\Delta P$는 압력변화에 따른 흐름전위 변화의 비, 유전상수(dielectric constant) ε은 진공에서의 유전율(vacuum permittivity: 8.854×10^{-12} Coul/V·m)과 상대유전율(relative permittivity)의 곱이고, λ_o는 용액 전기전도도(solution conductivity), λ_s는 기공벽면에서의 전기전도도(surface conductivity)인데 이는 용액 전도도에 비해 무시할 수 있는 양(λ_s/λ_o이 대략 10^{-7} 정도)이다. 식 (1)은 압력변화에 따른 흐름전위차 변화를 실험적으로 측정하면 기공벽면의 제타전위를 산출할 수 있음을 의미한다.

3-3. 임계 투과플럭스 측정 시스템

임계 투과플럭스 측정을 위해 Fig. 3의 시스템을 구성하였다. 연동펌프(Masterflex pump, Model 7524-50, Cole-Parmer)로 유입부 압력에 유의하면서 카올린 입자가 1,000 ppm의 농도로 분산된 서스펜션을 일정 유량으로 중공사 내부에 공급하였다. 감압 펌프(suction pump)로서 정밀유량펌프(M925 solvent delivery pump, YOUNG-LIN Co., Seoul)를 사용하여 마이크로 기공을 통해 중공사 내부에서 외부로 투과되는 서스펜션의 투과플럭스를 일정하게 유지하면서 60분 동안 여과시켰다. 실험동안 계속해서 투과플럭스를 모니터링하면서 정밀 유량조절밸브

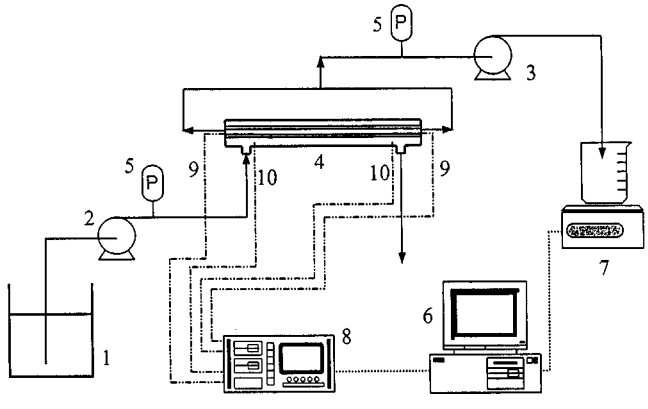

Fig. 3. Experimental setup for measurements of both critical permeate flux and streaming potential.

1. Reservoir
2. Feed pump
3. Suction pump
4. Hollow-fiber module
5. Valve and pressure transmitter
6. PC
7. Digital balance
8. Digital multimeter
9. Inner electrode line
10. Outer electrode line

(microcapillary valve, Gilmont Instrument Co.)로 목적하는 투과플럭스를 일정하게 유지했다. 여과시간에 따른 연속적인 모니터링은 전자저울(Mettler Toledo, Model PG 502, UK)에 모아지는 투과액 질량을 펜티엄급 PC에 내장된 데이터처리 프로그램(BalanceLink Version 2.20, Mettler Toledo AG)을 통해 바로 확인하였다. 기공 상하간의 투과압력차(즉, transpore pressure difference, ΔP)는 디지털 표시기가 장착된 −1-2 kg_f/cm^2 범위의 압력 변환기(pressure transmitter, Sensys Model PCSH0002KCAA)로 유효숫자 10^{-3}까지 측정하였다. 임계 투과플럭스 값을 구하기 위해서 투과플럭스를 증가시켜 가면서 60분의 여과시간에 대한 유입 부분과 감압 부분간의 압력차이인 ΔP를 연속적으로 기록하였다.

한편, 마이크로 기공벽면의 제타전위를 확인하기 위해서 기존 연구를 통해 수행한 바 있던 흐름전위(streaming potential) 측정장치를 기본으로 하여 중공사 모듈에 구성하였다[12]. 직경 100 μm의 Ag/AgCl 전극을 중공사 양끝의 내부 및 외부에 각각 설치하였다. 양끝의 각 전극을 통해 측정된 흐름전위는 최소 유효 측정범위가 1×10^{-5} mV인 초정밀 디지털 멀티미터(digital multimeter, HP34970A, Hewlett-Packard Co., CA)를 통해 PC에 기록되었다. 주어진 용액 조건에 대해 투과압력차 0.7 atm 이하에서 임의의 여러 압력차에 대한 흐름전위차를 측정한 후 이로부터 제타전위를 산출하였다. 이때, 각각의 압력에 따른 흐름전위값은 최소 100개 이상이 측정되었고 이에 대한 평균값을 흐름전위로 결정하였다. 각각의 측정에서 기공내의 정상상태 흐름이 만족되도록 5-6분의 안정화 시간을 두었다.

4. 결과 및 논의

4-1. 계면동전기(electrokinetics) 원리에 의한 제타전위 결과

제타전위는 정전기적 성질을 대변하는 중요한 특성치로서 제타전위를 알면 관계식에 의해 표면전하값을 산출할 수 있다. 흐름전위는 투과압력차가 증가할수록 선형적으로 증가하는 경향을 보였는데, 이는 기공 상하의 압력차가 증가하면 기공내의 확산층에 존재하는 상대이온들이 유체의 흐름 방향으로 더욱 많이 이동하기 때문이다. 즉, 기공 하단에서의 상대이온들의 축적에 의한 기공 상단과의 편재적인 전하분포는 흐름전위를 유발시키고, 이온 플럭스는 정상상태에서 평형을 유지한다. 투과압력차 변화에 따른 흐름전위 변화에 선형회귀(linear regression)법으로 각 pH에서의 기울기(즉, $\Delta V_s/\Delta P$)를 구하고 H-S 식으로 제타전위를 계산하였다. 중공사 평균 기공크기에 비해 본 실험조건에 따른 Debye length가 상당히 작으므로 H-S 식의 적용에서 전기이중층의 중첩에 따른 오차영향은 없다고 할 수 있다.

Fig. 4에 KCl 1.0 mM 농도의 전해질 용액에서 pH 변화에 따른 중공사 기공과 카올린 입자표면의 제타전위를 도시하였다. pH 변화는 기공벽면에서의 해리도를 변화시키고, 또한 확산 이중층(diffusive double layer)내의 상대이온의 분포를 변화시킨다. 즉, pH가 증가할수록 증가된 작용기의 해리도가 반영되어 제타전위가 크게 나왔고, 반면에 pH가 감소할수록 흐름전위와 제타전위가 감소하여 대략 pH 3.3 부근에서 zero, 즉 등전점(isoelectric point)을 나타냈다. 폴리에틸렌과 같이 기본적으로 비이온성(non-ionic)이지만, pH가 등전점보다 낮으면 양전하를, 반면에 높으면 음전하로 하전되는 것은 친수화 영향과 전해질 용액 중에 포함된 이온들의 흡착 영향이 지배적인 것으로 사료된다. 1.0 mM KCl 수용액에서 측정된 폴리에틸렌 중공사 기공의 제타전위는 pH 3-10에서 약 1- −7 mV 범위에 있어서 비교적 약하게 하전되어 있음을 알 수 있다. 한편, 카올린 입자는 실험의 pH 영역에서 모두 음전하로 하전되어 있고, 기공벽면과 비교하여 보다 강하게 하전되어 있다.

4-2. 임계 투과플럭스 결과

Fig. 5는 pH 3.5에서 투과플럭스 변화에 따른 기공 상하간의 투과압력차 ΔP의 변화를 여과시간 60분 경과에 대해 얻은 결과이다. 중공사 외부의 모듈 공간인 shell-side에서 서스펜션의 평균유속(즉, Fig. 1에 보인 crossflow velocity U)은 9 cm/sec으로, 이를 환상흐름(annular flow)으로 근사하여 생각하면 Reynolds number는 126이고 명목전단속도는 353 sec^{-1}이다. 투과플럭스 0.833 $L/m^2 \cdot min$ 이하에서 ΔP의 변화는 보이지 않지만, 투과플럭스 1.40 $L/m^2 \cdot min$인 조건에서 여과시간이 경과하면 ΔP가 증가하는 거동을 볼 수 있다. ΔP의 증가는 여과가 진행됨에 따라 카올린 입자들이 매질 표면에 쌓이기 시작한다는 의미이다. 임의의 값으로 실험한 각각의 투과플럭스에서 초기 여과시간(즉, t=0 min)과 최종 여과시간(즉, t=60 min)에 대해 측정된 ΔP를 plot하면, 투과플럭스의 연속적인 증가에 따른 ΔP의 증가 거동을 효과적으로 확인할 수 있다. 아울러 이같이 plot하면 초기와 최종시간 사이에 실험오차가 최대로 흡수하게 된다. 임의의 투과플럭스에 대한 ΔP를 최소 투과플럭스에 대

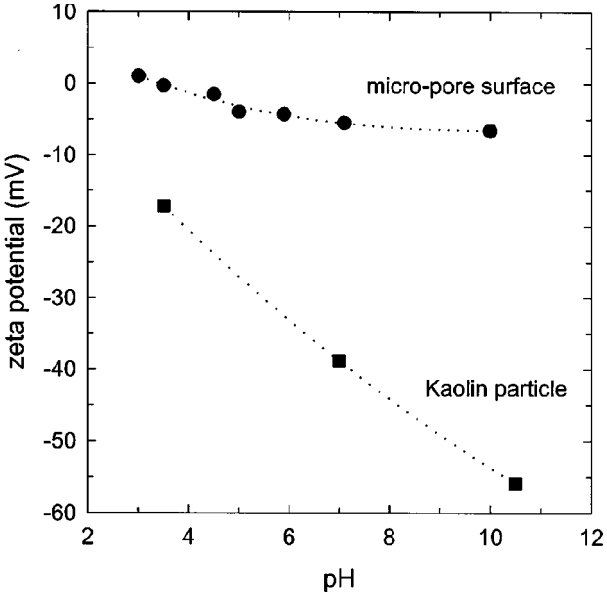

Fig. 4. The plots of zeta potential versus solution pH for Kaolin particle and micro-pore surface at 1.0 mM KCl concentration.

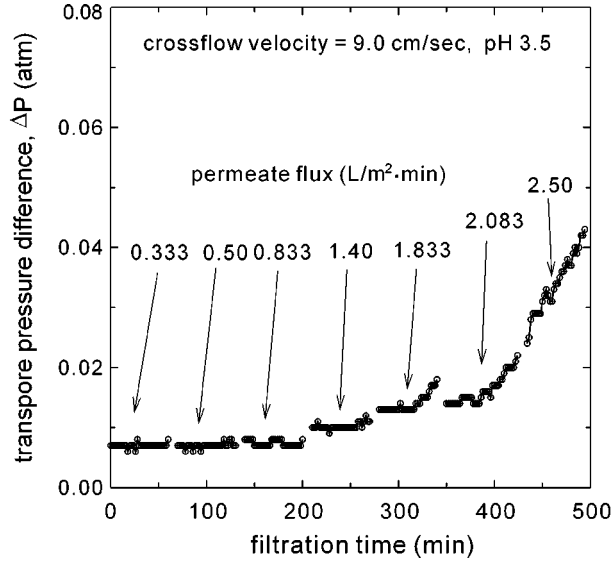

Fig. 5. The variation of transpore pressure difference (ΔP) with filtration time at different permeate fluxes.

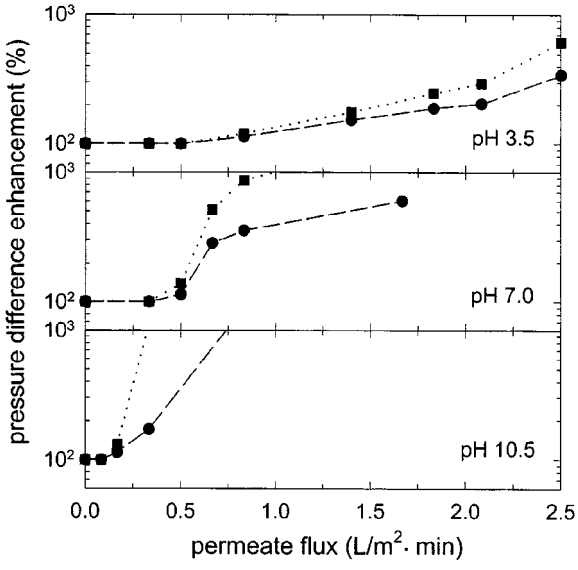

Fig. 6. The variation of pressure difference enhancement with permeate flux at different pH values, where crossflow velocity was 9.0 cm/sec. Dashed and doted curves correspond to the ΔP measured at the start and at the end of each filtration, respectively.

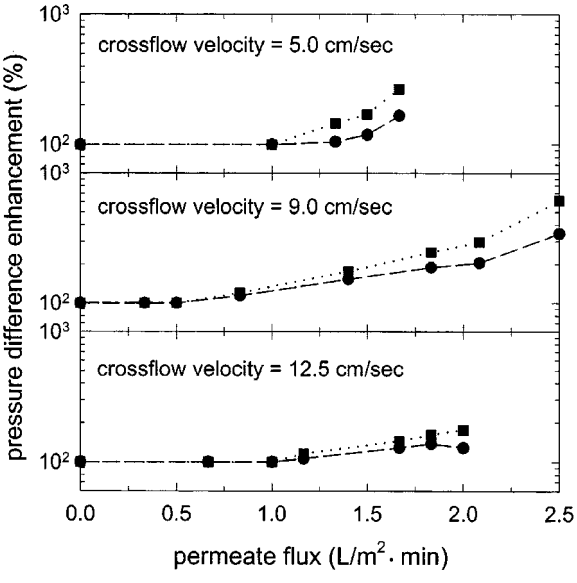

Fig. 7. The variation of pressure difference enhancement with permeate flux at different crossflow velocities, where solution pH was 3.5. Dashed and doted curves correspond to the ΔP measured at the start and at the end of each filtration, respectively.

한 ΔP로 무차원시키면, 모듈 교체에 따른 개개의 편차가 가능한 배제되면서 ΔP의 상대적인 enhancement (%)를 볼 수 있다.

Fig. 6과 7은, 이같은 방식으로 각각 pH와 평균유속인 crossflow velocity의 변화에 대해서 투과플럭스에 따른 ΔP enhancement (%)를 나타낸 것이다. 카올린 입자들이 매질 표면에 쌓이기 시작하면 ΔP가 증가하기 시작하므로, 초기 여과시간에 대한 최종 여과시간에서의 ΔP 증가에 대한 정보인 ΔP enhancement가 100 %에서 증가한다. 본 연구에서는 실험에서의 모든 오차를 고려하여, 초기 여과시간에 대한 dashed curve와 최종 여과시간에 대한 dotted curve 사이의 차이가 15 %인 지점에 해당하는 투과플럭스를 임계 투과플럭스로 결정하였다. Fig. 8에서, pH가 증가할수록 임계 투과플럭스는 감소하는데, 같은 pH에 대해

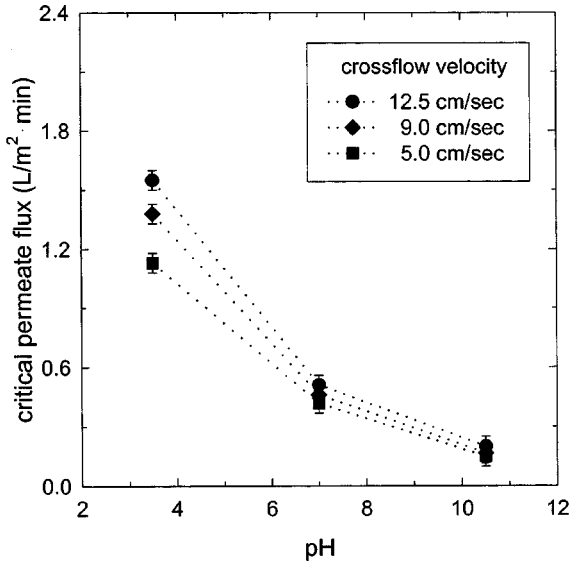

Fig. 8. Dependence of the critical fluxes of Kaolin suspension on both solution pH and crossflow velocity.

서는 평균유속이 클수록 임계 투과플럭스는 크게 나타났다. 평균유속이 클수록 lateral migration이나 shear-induced diffusion이 증가하여 역전달이 커지므로 임계 투과플럭스는 증가하는데, 이는 기존 문헌결과와 일치한다[7, 8]. Fig. 4와 같이 pH가 증가하면 카올린 입자와 기공벽면의 제타전위 크기가 모두 증가하여 정전 반발력이 증가한다. 이에 따라 정전 반발력이 감소하는 낮은 pH 영역일수록 임계 투과플럭스에 대한 평균유속의 영향이 커지는 결과를 얻었다.

Fig. 8을 보면, pH 3.5-10.5에서 임계 투과플럭스가 약 0.15-1.6 L/m^2· min 범위인데, 이는 동일한 수준의 입자크기에 대해 앞의 2장에서 제시한 각 플럭스들의 범위에 비해 전반적으로 낮은 값이라 할 수 있다. 이 차이는 본 실험이 부분배제 조건이기 때문으로 보여진다. 또한, pH가 증가할수록 임계 투과플럭스가 감소하는 거동도 부분배제 조건에 의한 것으로 판단된다. 이를 위해서, 투과액의 농도 측정으로 얻어진 입자 배제율 거동을 고찰할 필요가 있다. 중공사에 유입되는 공급액과 유출되는 투과액에서의 입자농도를 각각 C_{feed}와 $C_{permeate}$로 하면, 입자 배제율은 다음과 같이 정의된다.

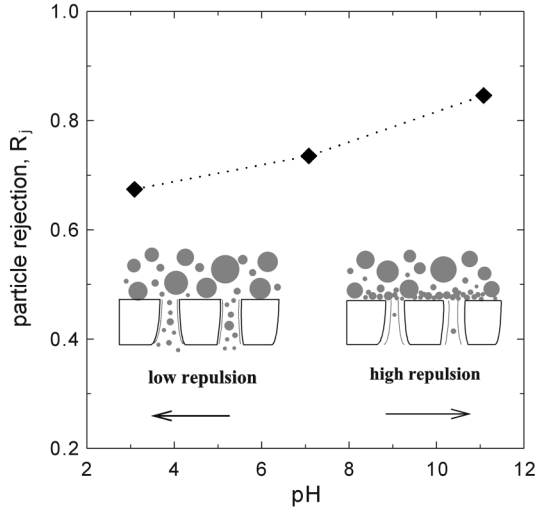

Fig. 9. Particle rejection versus solution pH. Illustrations of Kaolin suspension with variations of pH values are provided.

$$R_j \equiv 1 - \frac{C_{permeate}}{C_{feed}} \quad (2)$$

이 값이 1에 가까울수록 입자가 기공보다 커서 입자가 기공을 투과하지 못하는 완전배제 조건을 의미한다. Fig. 9와 같이 pH가 증가할수록 입자 배제율이 증가하는 사실로부터, pH가 증가할수록 카올린 입자가 기공을 통과하지 못함을 알 수 있다. 즉, 낮은 pH에서는 기공 크기보다 작은 입자들이 비교적 작은 정전 반발력을 받지만, pH가 증가하게 되면 기공과 입자 사이에는 정전 반발력이 증가하여 작은 입자들이 기공을 투과하지 못하고 기공 입구에 케이크층을 형성함을 예상할 수 있다. 기공 입구에 입자들의 케이크층이 형성되면 임계 투과플럭스는 자연히 낮아진다.

5. 결 론

분산된 콜로이드 입자들이 중공사의 마이크로 기공 크기보다 작은 부분배제 조건에서는 기공을 투과하는 입자와 기공벽면 사이에는 먼거리 상호작용이 있게 된다. 기공 크기가 다분산 카올린 입자의 크기 범위내에 있어 부분배제를 갖는 조건을 설정하고, 하전된 기공벽면과 하전 입자들 사이의 상호작용이 임계 투과플럭스에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하였다.

pH 3.3 이상에서는 기공과 카올린 입자는 모두 음전하를 띄었고, pH가 증가함에 따라 제타전위 크기는 증가하였다. 기공보다 큰 입자들이 마이크로 기공을 투과할 수 없는 완전배제에서는, 입자와 입자간의 정전 반발력이 지배적으로 케이크층 형성이 어려우므로 제타전위가 증가할수록 임계 투과플럭스가 증가한다. 반면에, 입자들이 마이크로 기공을 투과할 수 있는 부분배제에서는 입자와 기공벽면간에 상호작용이 존재한다. 즉, 낮은 pH에서는 기공보다 작은 입자들이 비교적 수월하게 기공으로 진입하지만, 높은 pH에서는 입자와 기공간의 정전 반발력이 강해져서 입자들이 마이크로 기공으로 진입하기가 어려워지고 대신에 기공 입구에는 케이크층이 형성됨을 예상할 수 있다. 따라서 큰 제타전위값을 갖는 높은 pH에서 임계 투과플럭스값이 낮게 나타났고, 이 거동을 입자 배제율의 측정을 통해 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구에서 임계 투과플럭스와 흐름전위 측정실험에 서울시립대 화학공학과의 이상훈, 백정민 군이 각각 참여하였음을 밝히고, 이에 감사를 표합니다.

사용기호

C : concentration [Mol]
F : force [N/m^2]
P : transpore pressure [atm]
R : pore radius [m]
R_j : rejection [-]
U : crossflow velocity of suspension [m/sec]
V_s : streaming potential [V]

그리이스 문자

ε : dielectric constant [Coul/V · m]
ζ : zeta potential [V]
η : viscosity of the solution [kg/m · sec]
λ_o : bulk solution conductivity [S/m]
λ_s : surface conductivity [S]

참고문헌

1. Aimar, P., Baklouti, S. and Sanchez V., "Membrane-Solute Interactions: Influence on Pure Solvent Transfer During Ultrafiltration," *J. Membrane Sci.*, **29**(2), 207-224(1986).
2. Belfort, G., Davis, R. H. and Zydney, A. L., "The Behavior of Suspensions and Macromolecular Solutions in Crossflow Microfiltration," *J. Membrane Sci.*, **96**(1), 1-58(1994).
3. Chen, V., Fane, A. G., Madaeni, S. and Wenten, I. G., "Particle Deposition During Membrane Filtration of Colloids: Transition between Concentration Polarization and Cake Formation," *J. Membrane Sci.*, **125**(1), 109-122(1997).
4. Altena, F. W., Weigand, R. J. and Belfort, G., "Lateral Migration of Spherical Particles in Laminar Porous Tube Flows: Application to Membrane Filtration," *Physicochem. Hydrodynamics*, **6**(5), 393-413(1985).
5. Otis, J. R., Altena, F. W., Mahar, J. J. and Belfort, G., "Measurement of Single Spherical Particle Trajectories with Lateral Migration in a Slit with One Porous Wall Under Laminar Flow Conditions," *Experiments Fluids*, **4**(1), 1-10(1986).
6. Leighton, D. T. and Acrivos, A., "The Shear-induced Migration of Particles in Concentrated Suspensions," *J. Fluid Mech.*, **181**, 415-439(1987).
7. Bacchin, P., Aimar, P. and Sanchez, V., "Model for Colloidal Fouling of Membranes," *AIChE J.*, **41**(2), 368-376(1995).
8. Yoon, S.-H. and Lee, C.-H., "The Critical Flux in Microfiltration: Comparison between Theoretical and Experimental Values," *Membrane J.*, **7**(3), 150-156(1997).
9. Harmant, P. and Aimar, P., "Coagulation of Colloids in a Boundary Layer During Cross-Flow Filtration," *Colloids Surf. A*, **138**(2), 217-230(1998).
10. Ho, B. P. and Leal, L. G., "Inertial Migration of Rigid Spheres in Two-Dimensional Unidirectional Flow," *J. Fluid Mech.*, **65**, 365-400(1974).
11. Hunter, R. J., *Foundations of Colloid Science*: *Vols. 1 and 2*, Clarendon Press, Oxford(1989).
12. Lee, S.-Y., Chun, M.-S. and Kim, J.-J., "The Behavior of Membrane Potential Changes During Filtration of Latex Colloids," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(2), 173-178(2000).
13. Furusawa, K, Sasaki, H. and Nashima, T., in Ohshima, H. and Furusawa, K.(Ed.), Electrical Phenomena at Interfaces: Fundamentals, Measurements, and Applications, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 225-244(1998).