

에멀전형 오일 수용액에 관한 정밀여과 특성

정 건 용[†] · 김 재 진* · 김 규 진** · Anthony G. Fane**

서울산업대학교, 화학공학과

*한국과학기술연구원, 고분자연구부

**UNESCO Center for Membrane Science and Technology,

School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, UNSW, Australia

(1998년 8월 26일 접수, 1998년 10월 19일 채택)

Microfiltration Characteristics for Emulsified Oil in Water

Kun Yong Chung[†], Jae Jin Kim*, Kyu-Jin Kim**, and Anthony G. Fane**

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

*Polymer Division, KIST, Seoul 130-650, Korea

**UNESCO Center for Membrane Science and Technology, School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, The University of New South Wales, Kensington, New South Wales 2033, Australia

(Received August 26, 1998, Accepted October 19, 1998)

요 약 : 에멀전형 절삭유(Caltex, Trusol) 수용액을 공칭 세공크기가 0.22 μm 인 Millipore사의 GVHP 막과 0.2 μm 인 SUS 관형막(Mott 사)이 설치된 dead-end 및 십자형흐름 정밀여과 시스템으로 각각 분리하였다. 오일입자의 분포는 0.07 내지 0.22 μm 의 분포이었다. 투과유속을 예측하기 위하여 cake 여과모델 (CFM)과 standard pore blocking 모델 (SPBM)을 적용하였다. Dead-end 시스템에서 0.01 vol% 절삭유 수용액을 400 rpm으로 교반시켜 투과시킬 경우, 100 kPa 이하에서는 CFM 이 투과유속을 잘 나타내었으나, 150 kPa 이상에서는 SPBM을 적용할 수 있었다. 운전압력을 60에서 200 kPa로 갑자기 증가시키면 분리막 표면에 형성된 오일층이 파괴되고, 다시 60 kPa로 감소시킬 때 반복하여 오일층이 형성됨을 알 수 있었다. 투과기구가 CFM에서 SPBM으로 전환되는 이른바 임계압력을 추정하였으며, dead-end system에서는 약 100 kPa이었다. Reynolds 수가 7080인 십자형흐름 시스템에서 농도를 0.01에서 0.03 vol%로 증가시키면 임계압력이 약 100에서 150 kPa로 증가하였다.

Abstract : The cutting oil emulsion microfiltration was carried out on dead-end cell and crossflow systems equipped with 0.22 μm GVHP Millipore and 0.2 μm stainless steel Mott microfiltration membranes, respectively. The oil drop size in the emulsion was varied from 0.07 to 0.22 μm . Cake filtration(CFM) and standard pore blocking models(SPBM) were applied to predict the permeation flux. The permeation fluxes of 0.01 vol% oil emulsion followed CFM for dead-end system very well under the condition of 400 rpm and below 100 kPa. The SPBM was, however, suitable for the permeation flux at 400 rpm and above 150 kPa. The oil layer on the membrane surface was destroyed and reproduced repeatedly as operating pressure was suddenly changed from 60 to 200 kPa, and then returned to 60 kPa. Also, we estimated the critical entry pressure(CEP) which is changed from CFM to SPBM, and CEP for dead-end system was around 100 kPa. The CEP increased from around 100 to 150 kPa for the crossflow system as the oil concentration increased from 0.01 to 0.03 vol% when Reynolds number was 7080.

1. 서 론

최근 기계 및 금속산업의 급속한 발달에 따라서 절삭유, 열처리유, 방청유 또는 유분 세척제등수용성 급속 가공유의 사용량이 매년 증가하고 있다. 수용성 오일폐액을 처리하는 기존의 공정은 오일폐액의 성상에 따라서 부상유와 수용성 에멀전 폐수로 구분된다. 그중 부상유는 oil skimmer, API 등과 같은 기계적인 분리방법으로 쉽게 제거되지만 에멀전 상태의 오일은 안정한 상태로 수용액중에 존재하기 때문에 먼저 화학용집이나 전기응동 방법 등으로 에멀전을 파괴하는 공정이 선행되어야 한다. 그후, 일반 부상유로 전환된 오일은 공기부상법 등으로 제거하고 계속하여 생물학적 방법등으로 처리하여 방류하고 있다[1]. 그러나 이와 같은 방법은 다량의 슬러지를 발생시키며 제거효율이 높지 않아서 방류 수질기준에 부적합하며 오일의 회수가 불가능한 단점이 있다. 그러므로 최근 장치 규모가 작고 조작이 간편한 분리막 기술을 활용하여 급속 가공유를 처리하는 공정이 폭넓게 확산되고 있다. 분리막 공정을 활용하면 오일의 수명을 연장시켜 폐수 발생량을 80 내지 90%까지 감소시킬 수 있으며, 오일 폐수중 상당량의 물을 회수하여 공업용수로 재 활용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 분리막으로 오일 폐액을 처리할 경우, 원료액중에 함유된 오일입자와 불순물에 의한 막오염(fouling) 및 농도분극화(concentration polarization) 현상이 불가피하게 발생하며 결과적으로 투과유속의 감소와 막 수명의 단축이라는 문제점이 동반하게 된다. 이러한 막오염과 농도분극 현상을 최소화시켜 막분리의 효율을 향상시키기 위한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 오일폐액을 한외여과막으로 분리할 경우 오염메카니즘에 대한 대표적인 연구결과를 살펴보면 다음과 같다. Bhattacharyya 등은[2] 윤활유/비이온 계면활성제 수용액에 의한 관형막 세공내부 및 외부에 막오염에 관하여 연구하였으며 막오염과 세척기법은 분리막과 오일 수용액에 크게 의존함을 확인하였다. Lee 등은[3] 수용성오일/계면활성제 현탁액을 교반여과셀에서 투과시 농도분극화 및 막오염 현상을 규명하였고 특히 막오염은 오일의 흡착에 기인한다고 하였다. Lipp 등은[4] 수용성 오일 현탁액을 batch 셀 한외여과막으로 여과할 경우, 오일 droplet 으로 형성된 gel 층내에서 film model 이 잘 적용됨을 확인하였다. 오일폐액의 정밀여과시 막오염 현상에 관한 연구는 한외여과의 경우보다 작으나 Koltuniewicz 등은[5] n-dodecane/water 현탁액을 정밀여과시 초기에는 분리막 내부 세공막힘 현상이 진행되고 그후 케이크 여과가 지배적이었음을 발표

하였다. 또한 glass 정밀여과막에 오일 현탁액 분리에 관한 연구[6]와 최근에 Mueller 등은[7] 원유/물 용액에 관한 정밀여과 막오염에 관한 연구 결과를 발표하였다.

고분자 정밀여과막을 사용하여 용액으로부터 콜로이드 등의 입자를 분리할 경우, 분리막의 세공은 일반적으로 정구분포 형태를 지니므로 세공크기가 큰 부분으로 운전초기에 작은 입자가 통과할 수 있다. 이 입자중 일부분은 London-van der Waals 상호작용, 전기적 double layer 효과, 수력학적 인력효과 등으로 분리막 세공내에 축적 내지는 흡착되는 이른바 pore plugging 현상이 발생할 수 있다. 이상의 방법으로 세공내부가 미세입자로 포화되어 세공이 막히거나 그 크기가 감소하게 되면 입자가 분리막 표면에서 서로 묻히는 가교현상이 발생하여 입자의 겹층이 막표면에 형성, 제2의 동적여과층(secondary dynamic layer) 역할을 하게 되므로 비록 정밀여과막이지만 세공크기보다 훨씬 작은 입자를 분리할 수도 있게 된다[8].

본 연구에서는 고체 입자와는 달리 압축성을 지니는 에멀전형 절삭유 수용액을 오일의 평균입자보다 큰 세공의 정밀여과막으로 분리할 경우, 오일이 분리막 표면 및 내부에 축적되어 막을 오염시키는 현상을 규명하기 위하여 진행되었다.

2. 이론적 배경

분리막의 투과유속을 감소시키는 막오염 현상은 크게 막세공내와 막표면에 오염으로 구분할 수 있다. 막세공내 오염, 즉 분리막 세공을 막는 현상은 대부분 미세한 세공내에서 진행되므로 오염물을 제거하기 매우 어려워 비가역적이다. 여기에는 standard pore blocking과 complete pore blocking 등이 있으며 standard pore blocking model은 분리막 투과중 세공의 수는 일정하고 단지 투과수 부피에 비례하여 각각에 세공중 일부분이 막힌다는 가정에 입각한다. 또한 complete pore blocking model의 가정은 standard pore blocking model과는 정반대로 투과중 세공크기는 일정하게 유지되나 세공의 수가 감소한다는 것이다[7]. 막표면에 형성된 cake에 의한 오염은 가역적으로 상당부분 원상태로 회복이 가능하며 cake filtration model을 적용할 수 있다. 이 밖에 complete pore blocking과 cake filtration model에 중간적인 intermediate blocking model이 있다. 즉, 오염입자는 이미 분리막 표면 또는 분리막의 세공위에 위치한 입자들에 계속하여 축적되거나 직접적으로 분리막 세공을 막을 수도 있다는 가정에 입각한다[9].

2.1. Standard Pore Blocking Model (SPBM)

분리막의 세공크기보다 훨씬 작은 입자 또는 콜로이드를 분리할 경우, 작은 크기의 입자는 세공의 전부 또는 일부분을 막히게 할 수 있다. 이 경우 분리막 투과량이 세공크기에 비례한다면, 투과량(V), 투과시간(t)에 대하여 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[10].

$$\frac{t}{V} = \frac{K_s}{2} t + \frac{1}{q_0} \quad (1)$$

여기에서 q_0 는 초기의 막 투과유속이며 K_s 는 SPBM 여과상수이다.

2.2. Cake Filtration Model (CFM)

본 모델은 입자의 크기가 세공보다 크거나 입자 또는 콜로이드가 분리막 표면에 잘 부착되는 경우에 적용된다. 일반적으로 입자 또는 콜로이드 용액을 여과할 경우, 초기에는 상대적으로 크기가 작은 입자들이 분리막 세공을 막음으로서 SPBM이 적용될 수 있다. 하지만 세공이 전부 또는 일부분이 막히게 되면 막표면에 cake를 형성할 수 있으며 이 경우에 CFM 방식을 적용할 수 있게 된다. 투과 실험중 운전압력을 일정하게 유지 (constant pressure filtration) 할 경우, V 에 대한 t/V 의 관계식은 아래와 같이 나타낼 수 있다 [10].

$$\frac{t}{V} = \frac{K_c}{2} V + \frac{1}{q_0} \quad (2)$$

여기에서 K_c 는 CFM 상수이다.

3. 실험

3.1. 실험장치

본 실험의 dead-end system 의 개략도는 Fig. 1(a)와 같다. 정밀여과용 투과셀 (2)은 투명한 아크릴로 제작하였으며 최대 수용액 부피는 115 mL 이고 유효막면적은 15.9 cm² 이다. 또한 분리막 근방에서 용액의 혼합을 촉진시킬 수 있도록 magnetic stirrer (3)가 연결되어 있으며 질소통 (1)과 연결되어 손쉽게 가압할 수 있도록 배관하였다. 분리막을 통하여 나온 투과액은 전자 저울위에 비이커 (4)로 수집되며 1 내지 5분마다 그 무게를 측정하고 투과유속을 계산하였다.

또한 Fig. 1(b)와 같은 연속장치를 제작하여 십자형 흐름 여과 (crossflow filtration) 실험을 실시하였다.

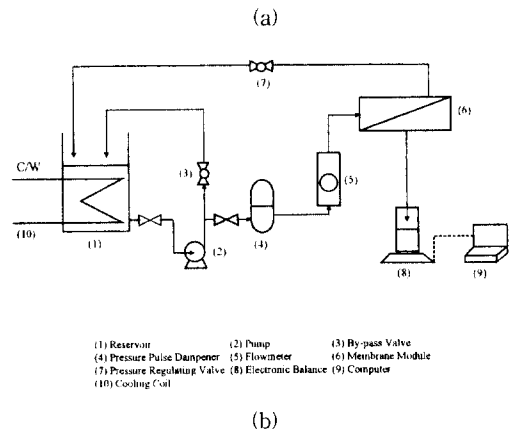
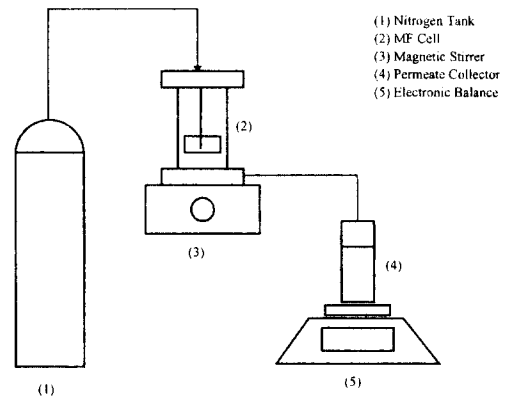


Fig. 1. Schematic flow diagrams of (a) dead-end filtration system and (b) crossflow system.

대기압 상태의 절삭유 공급액은 20 L 크기의 저장조 (1)로부터 peristaltic pump (2)를 사용하여 최대 유량이 10 L/min 이고 최대압력 5 bar 까지 가압할 수 있다. 모듈의 운전압력은 펌프 (2)와 펌프의 맥동을 줄이기 위한 맥동 감쇄기 (4)사이에 위치한 by-pass 밸브 (3)와 모듈뒤에 위치한 압력조절 밸브 (7)를 사용하여 조절할 수 있다. 관형모듈 (막면적: 130 cm², 내경(D): 0.6 cm) (6)을 통과한 잔류액은 원액 저장조로 회수되었으며 투과액은 전자저울 (8)을 사용하여 주기적으로 투과유속을 측정한 후 원액 저장조로 회수하므로써 원료용액의 농도를 일정하게 유지하였다. 또한 전자 저울은 RS-232C로 개인용 컴퓨터 (9)와 연결되어 있으며 매분당 전송되는 자료로부터 투과유속을 계산하도록 프로그래밍되어 있다.

3.2. 실험재료 및 분석

Dead-end 방식에 사용한 평막은 공칭 세공크기가 0.22 μm 인 Millipore사의 GVHP polyvinylidene fluoride (PVDF) 정밀여과막이며 십자형 흐름시스템에서는 공칭 세공크기가 0.2 μm 인 정밀여과용 스테인레스 관형막을 사용하였다. 순수는 수돗물을 Milli-Q Ultrapurer Water System 으로 처리한 것이며 비저항이 18 M Ω -cm 이상으로 유기물, 입자 또는 콜로이드가 거의 존재하지 않는 상태이다. 에멀전 형태의 절삭유 (Cal-tex Trusol DD)를 이상의 순수에 0.01 내지 0.03 vol%로 혼합시켜 우유빛의 오일 에멀전 원료용액을 제조하여 사용하였다. 에멀전 상태의 오일분포는 laser scattering method (Photal Otsuka Electronics, PAR-III)로 측정하였으며 약 0.07 내지 0.22 μm 의 분포를 보였다. 또한, 오일의 농도는 탁도계 (Hach Model 2100A)를 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 투과실험

0.01 vol% 수용성 절삭유 용액을 stirred dead-end 형 정밀여과막에서 교반속도를 400 rpm으로 일정하게 유지하면서 시간에 따른 투과유속을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Dead-end형 시스템에 대한 Reynolds 수는 $(SD)^2 N \rho / \mu$ 로 표현할 수 있으며 SD는 교반기의 직경 (3.5 cm), N은 회전속도 (1/sec), ρ 는 수용액의 밀도 (g/mL), μ 는 수용액의 점도 (1 cP)로서 순수에 대한 물성치를 이용하여 400 rpm 일 때 Reynolds 수를 계산하면 51,327에 해당된다. 운전압력이 낮은 경우 (60 또는 100 kPa) 투과유속은 초기 약 50분 까지 계속적으로 감소하였다. 그러나 그 이상으로 운전압력을 높이면 투과유속이 초기 10분 정도까지 급격하게 감소하였으나 이후에는 완만하게 감소하였다. 투과유속이 준 정상상태 (pseudo steady state)에 도달한 초기 50분 후에 운전압력에 따른 투과유속과 배제율을 Fig. 3에 나타내었다. 운전압력이 낮은 60 kPa에서는 투과유속이 35 L/m^2-hr 로 낮았으나 오일입자의 배제율은 95% 정도로 매우 높았다. 그러나 압력이 점차 증가함에 따라 투과유속은 증가하였으나 오일입자 배제율은 급속히 저하되었다. 운전압력을 150에서 170 kPa로 증가할 때 투과유속은 370에서 1140 L/m^2-hr 으로 급격히 증가하였으나 오일 제거율은 50에서 15%로 감소하였고, 200 kPa에서 투과유속은 1150 L/m^2-hr , 오일 제거율은 10%이었다.

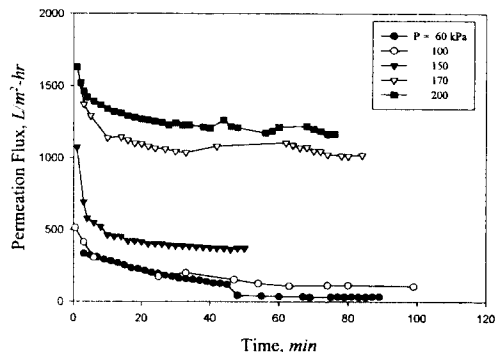


Fig. 2. Permeation flux with filtration time and transmembrane pressure for GVHP MF membrane at 20 °C and 400 rpm.

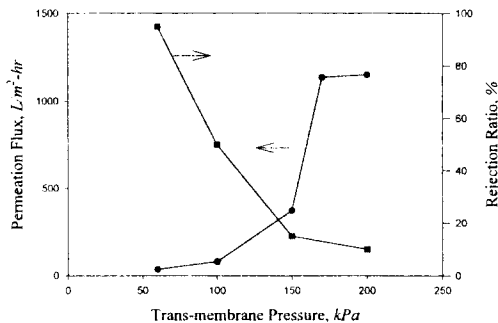


Fig. 3. Permeation flux and oil rejection ratio with transmembrane pressure for GVHP MF membrane at 20 °C and 400 rpm.

4.2. 투과모델

본 연구에서 사용한 에멀전형 오일용액에 대한 투과유속의 감소는 분리막 세공벽면에 계면활성제 부착이나 오일에 의한 세공의 막힘 및 분리막 표면에 오일분극층에 기인하는 것으로 알려져 있다. 운전압력이 낮은 경우, 투과유속의 감소는 분리막 세공크기의 감소와 분리막 표면에 오일 분극층이 지배적으로 영향을 미칠 수 있다. 그러나 운전압력이 오일용액과 분리막의 계면장력보다 크게 되면 분리막 표면에 형성된 오일이 변형되어 분리막을 통과할 수 있으며 경우에 따라서는 분리막 세공에 부착되어 있는 계면활성제를 탈착시킬 수도 있다 [11].

투과실험시 절삭유에 의한 막오염 현상을 규명하기 위하여 세공내 오염모델인 SPBM 과 분리막 표면의 cake 형성모델인 CFM 을 검토하였다. 식 (1)로 표시되는 SPBM 의 적용 가능성을 위하여 여과시간(t)에 대한 여과시간/여과량(t/V)을 Fig. 4에 나타내었다.

운전압력이 170 kPa 이상에서는 전체 운전시간동안 t 에 대한 (t/V) 가 완전한 선형적 관계를 나타내므로 막 투과 기구는 세공 막힘현상에 의하여 투과유속이 감소하는 SPBM으로 해석할 수 있다. 그러나 운전압력 150 kPa 이하에서는 투과실험 전반에 걸쳐서 SPBM을 적용할 수 없으며, 단지 운전 초기에 짧은 시간동안에만 SPBM의 적용이 가능하다. 이와 같이 운전압력이 낮은 경우에는 분리막의 세공보다 크기가 작은 계면활성제 또는 절삭유 입자들이 투과실험 초기에 분리막을 투과할 수 있으며 그중 일부가 분리막 세공에 부착하여 세공이 좁아지므로 SPBM을 적용할 수 있게 한다. 운전 초기에 SPBM의 적용시간이 경과한 후에는 Fig. 5에서와 같이 V 에 대한 (t/V) 가 선형적인 관계를 나타내므로 투과기구는 분리막 표면위의 오일층이 주요 투과저항인 CFM을 적용할 수 있으며, 운전압력이 낮을수록 기울기가 급격히 증가하

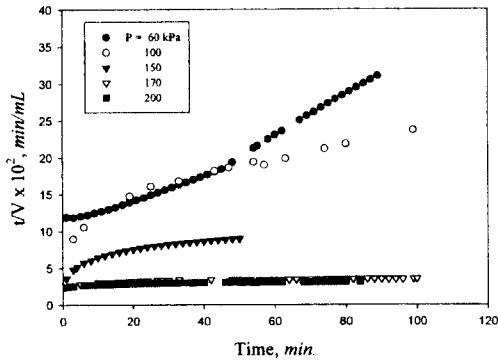


Fig. 4. Standard pore blocking model (SPBM) under various transmembrane pressures for GVHP MF membrane at 20 °C and 400 rpm.

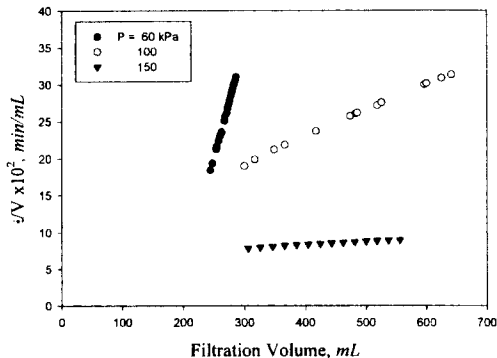


Fig. 5. Cake filtration model (CFM) under various transmembrane pressures for GVHP MF membrane at 20 °C and 400 rpm.

는 현상은 케이크에 의한 저항이 증가됨을 의미한다. 이는 충분히 세공이 좁아지고 분리막에 의하여 배제된 상대적으로 입자 크기가 큰 절삭유는 세공과 세공 사이 분리막 표면에 퇴적되어 오일층을 형성할 수 있게 된다. 더욱이 본 실험에서 사용한 절삭유에는 상당량의 계면활성제가 함유되어 있어 오일 micell을 형성할 수 있으므로 분리막 표면의 오일층 형성을 더욱 가속화시킬 수 있다. 또한 이상에서와 같이 생성된 오일층은 이른바 제2의 동적여과층으로 작용하여 오일의 배제율을 증가시킬 수 있으며 이것은 Fig. 3과도 잘 일치한다. 그러나 절삭유는 운전압력을 증가시키에 따라서 투과유속이 증가하여 세공 입구에서의 전단력이 증가하게 되고 특히 분리막 표면에 형성된 오일층은 압축성을 지니므로 변형되어 파괴될 수 있다. 따라서 170 kPa 이상의 운전압력에서는 분리막 표면의 오일층이 붕괴되어 더 이상 CFM을 만족시키지 않고 전체 투과시간동안 SPBM으로 표현될 수 있다. 이 경우, 앞에서 언급한 바와 같이 오일층이 소멸되어 오일 배제율은 200 kPa에서 약 10%에 불과하였다.

4.3. 오일층의 안정성

운전압력을 증가 또는 감소시킬 경우, 분리막 표면에 형성된 오일층인 dynamic layer가 얼마나 안정되게 생성 또는 소멸되는지를 확인하기 위하여 운전압력을 60에서 200 그리고 다시 60 kPa로 급격하게 변화시키면서 연속적으로 투과실험을 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 운전압력 60 kPa에서 절삭유 수용액을 GVHP 막에 투과시키면 운전초기에는

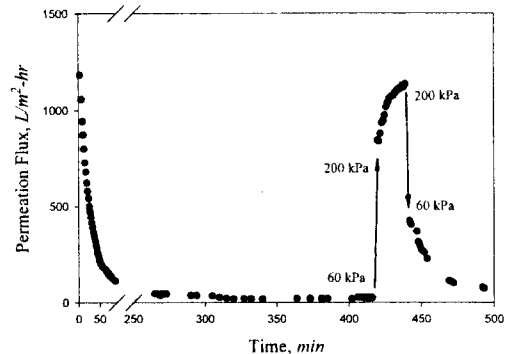


Fig. 6. Permeation flux variation under transmembrane pressures of 60 and 200 kPa for GVHP MF membrane at 20 °C and 400 rpm. Transmembrane pressure was suddenly changed 60 to 200 kPa and returned to 60 kPa.

1600 L/m^2-hr 이상의 투과유속을 나타내지만 약 400 분 정도 경과되면 분리막 표면에 오일층이 형성되어 25 L/m^2-hr 정도로 감소된 후 거의 정상상태에 도달하며 이 때의 절삭유 배제율은 90% 이었다. 계속하여 운전압력을 200 kPa 로 가압시키면 약 20분후에 분리막 표면에 오일층이 붕괴되면서 투과유속이 1100 L/m^2-hr 이상으로 급증하고 배제율은 25%로 떨어졌다. 그 후 또 다시 운전압력을 60 kPa 로 가압시키면 서서히 분리막 표면에 오일층이 다시 형성되면서 투과유속은 앞서와 같이 25 L/m^2-hr 까지 감소하고 배제율은 95%까지 증가하였다. 본 실험에와 같이 운전압력을 감소시킬 경우, 오일층은 약 2 시간에 걸쳐서 서서히 생성되지만 운전압력을 증가시키면 수 분 이내에 오일층이 파괴됨을 알 수 있고 오일층은 운전압력 변화에 따라서 재현성있게 생성됨을 알 수 있었다.

4.4. 십자형흐름 (crossflow) 시스템

상기의 실험결과를 연속운전 형태로 응용하기 위하여 공칭 세공크기가 0.2 μm 인 SUS 재질의 관형모듈 (Mott 사)을 십자형흐름 시스템으로 투과실험하였다. 관형모듈의 순수 투과도는 1170 $L/m^2-hr-bar$ 이었으며 0.01% 및 0.03% 절삭유 수용액의 경우, 공급속도는 2 L/min (선속도, $V = 118$ cm/sec)으로 Reynolds 수 ($= Dv\rho/\mu$)는 7080에 해당되는 난류영역에서 투과시킬 때 운전압력에 대한 투과유속을 측정하여 정상상태의 투과유속을 Fig. 7에 나타내었다. 십자형 흐름의 경우에도 GVHP 정밀여과막을 사용한 dead-end 방식에서와 마찬가지로 운전압력이 증가함에 따라서 투과유속이 크게 증가하였다. 이는 저압인 경우 분리막 표면에 형성된 오일층이 고압인 경우보다 상대적으로 크기 때문인 것으로 추정된다. 또한 0.01% 절삭유 수용액의 경우 운전압력에 대한 투과유속의 변곡은 100 kPa 근방에서 일어났으나 0.03%인 경우는 150 kPa 이상에서 발생하였다. 즉 절삭유의 농도가 증가하면 분리막 표면에 축적되는 절삭유의 양이 증가하므로 투과유속이 감소하고 오일층이 보다 안정적으로 분리막 표면에 형성되어 보다 높은 압력에서도 유지됨을 알 수 있다. 그러나 십자형흐름에 경우는 dead-end 여과 시스템보다 분리막 표면에서 전단응력이 크므로 관성부상 (inertial lift), 입자끼리의 충돌에 의해 발생하는 전단유도확산 (shear induced diffusion) 등의 수력학적 힘이 추가되며 [12] 또한 투과시간에 대하여 용액의 농도가 증가하는 dead-end 시스템과는 달리 용액농도가 거의 일정하게 유지하였으므로 오일층의 효과가 dead-end 시스템보다 상대적으로 작게 나타났다.

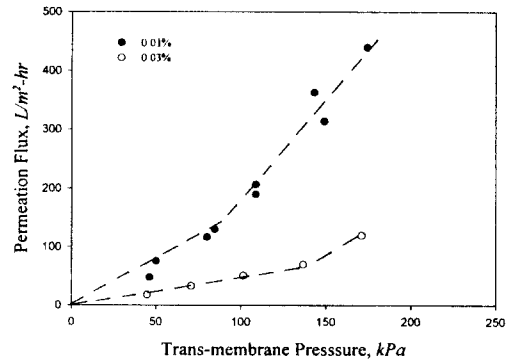


Fig. 7. Permeation flux with transmembrane pressure under cutting oil concentrations of 0.01 and 0.03 vol% for SUS tubular MF membrane at 25 °C and 2 L/min.

4.5. 임계압력 (critical entry pressure)

절삭유 입자 크기와 유사한 정밀여과막을 사용하여도 운전조건을 저압으로 잘 유지하면 분리막 표면에 오일층을 형성시켜 한외여과막과 같이 높은 배제율을 얻으면서 한외여과막보다는 훨씬 높은 투과유속으로 운전 가능하다. 따라서 최적운전 조건을 예측할 필요가 있으며 다음과 같이 이론적으로 접근할 수 있다. 압축성 오일 입자에 경우, 운전압력이 표면장력보다 훨씬 클때 비록 오일 입자크기가 분리막의 세공크기보다 클지라도 변형되어 세공을 투과할 수 있게 된다. 이 경우, 주어진 오일 입자가 분리막 세공을 투과할 수 있는 임계압력 (P_c)는 식 (3)으로 예측할 수 있다 [13].

$$P_c = \left(2 \frac{\gamma_{ow}}{r^*} \right) - \left(2 \frac{\gamma_{ow}}{R^*} \right) \quad (3)$$

여기에서 분리막 세공은 직선 원통형으로 가정하였으며 γ_{ow} 는 오일과 물의 계면장력, R^* 은 세공벽에 오일 입자 반경, r^* 은 세공내에 오일 입자 반경을 나타낸다. 따라서 운전압력이 임계압력보다 크면 오일 입자 또는 micell 은 분리막 세공을 통과하게 되며 본 실험의 경우 P_c 는 60 내지 100 kPa 내에 존재하는 것으로 추정된다. 이밖에도 교반속도 내지는 십자형 흐름인 경우에 용액의 공급속도, 운전온도 및 절삭유 농도에 따른 cake 의 형성과정을 계속하여 연구할 필요가 있다. 결국, 절삭유를 분리할 경우 정밀여과막을 사용하면서 적절한 압력, 온도, 속도 및 농도등의 운전조건을 유지하면 높은 투과유속과 배제율을 얻을 수 있는 가능성이 있다.

5. 결 론

오일입자와 크기가 비슷한 규모에 정밀여과막으로 오일이 포함된 수용성 현탁액을 처리할 경우 특이한 현상이 관찰되었다. 즉, 오일입자의 모양이 운전압력에 따라서 변형될 경우 임계압력 전후에서는 막오염 현상이 대조적으로 바뀌었다. 오일입자의 계면장력이 운전압력보다 큰 임계압력이하에서는 입자의 변형이 일어나지 않으므로 초기에는 SPBM이 적용될 수 있지만 세공크기가 축소되면 고체입자의 경우와 마찬가지로 오일입자가 분리막 세공내로 침입할 수 없어 분리막 표면에 오일층을 형성하고 CFM이 잘 적용되었다. 그러나 운전압력이 계면장력을 초과하면 오일입자는 변형을 일으켜서 입자크기보다 작은 분리막 세공내로 침입이 가능하고 따라서 분리막 표면에 형성된 오일층은 신속히 붕괴되어 SPBM이 적용되었다. 본 연구 결과에 의하면 0.01 vol% 절삭유를 400 rpm의 교반속도에 dead-end 시스템으로 정밀여과할 때 임계압력이 60 내지 100 kPa 내에 존재하는 것으로 추정할 수 있다. 또한 pore plugging 과 분리막 표면에 cake 형성은 운전조건에 따라서 매우 가역적이며 안정적으로 진행되어 60 및 200 kPa에서의 투과유속 및 제거율은 각각 $35 L/m^2-hr$, 95 % 및 $1150 L/m^2-hr$, 10%로 매우 대조적이었다. 십자형 흐름 시스템에서도 압력을 증가시키면 분리막 표면에 오일층이 붕괴되어 투과유속이 급속히 증가하였다. Reynolds 수가 7080이며 절삭유의 농도가 0.01% 일 경우, 100 kPa 근방에서 투과유속의 변곡이 나타났으며 농도를 증가시키면 0.03%가 되면 150 kPa 근방에서 투과유속의 변곡이 일어났다. 따라서 오일과 같이 변형성이 높은 입자를 분리할 경우는 분리막 세공과 임계압력의 관계를 명확히 규명하여 운전조건을 선정하여야 원하는 분리효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. M. Cheryan, "Ultrafiltration Handbook", Technomic Publishing Co., (1986).
2. D. Bhattacharyya, A. B. Jumawan and R. B. Grieves, Sep. Sci. Tech., **14**, 529 (1979).
3. S. Lee, Y. Aurelle and H. Roques, J. Membrane Sci., **19**, 23 (1984).
4. P. Lipp, C. H. Lee, A. G. Fane and C. J. D. Fell, J. Membrane Sci., **36**, 161 (1988).
5. A. B. Koltuniewicz, R. W. Field and T. C. Arnot, J. Membrane Sci., **102**, 193 (1995).
6. T. Nakashima and M. Shimizu, 化學工學論文集, **20(4)**, 168 (1994).
7. J. Mueller, Y. Cen and R. H. Davis, J. Membrane Sci., **129**, 221 (1997).
8. C. Visvanathan and R. Ben Aim, Sep. Sci. Technolgy, **24(5/6)**, 383 (1989).
9. W. R. Bowen, J. I. Calvo and A. Hernandez, J. Membrane Sci., **101**, 153 (1995).
10. M. H. Al-Malack and G. K. Anderson, J. Membrane Sci., **112**, 287 (1996).
11. M. Hlavacek, J. Membrane Sci., **102**, 1 (1995).
12. L. J. Zeman and A. L. Zydney, "Microfiltration and Ultrafiltration", Marcel Dekker (1996).
13. J. Mallevialle, P.E. Odendaal and M.R. Wiesner, "Water Treatment Membrane Processes", McGraw-Hill (1996).