

표면처리 한 polysulfone 막으로 오일/물 에멀전의 한외여과 특성

정경환 · 이근우 · 김길정 · 정기정 · 김 철*

한국원자력연구소, *아주대학교 에너지학과

The Ultrafiltration Characteristics of Oil/Water Emulsion Using Modified Polysulfone Membrane

Gyeong-Hwan Jeong, Kune-Woo Lee, Kil-Jeong Kim, Ki-Jung Jung and Chul Kim*

Korea Atomic Energy Research Institute, *Department of Energy, Ajou University

요 약

본 연구는 polysulfone 막을 표면처리 하여 오일 폐수를 한외여과 처리하였고 이때 fouling의 감소 효과를 실험하였다. 고분자나 계면활성제를 polysulfone 막에 흡착시켜 표면처리를 하였다. 다양하게 표면 처리된 막으로 dodecane(0.1 v%)/물 에멀전과 dodecane-계면활성제/물 에멀전을 회분식 실험방법으로 수행하였다. SDS로 개질한 막으로 dodecane-계면활성제/물 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 fouling이 가장 작게 나타났고, 재사용에 좋은 방법으로 나타났다.

Abstract— The effect of the modified polysulfone membrane on permeate flux was investigated in the ultrafiltration of dodecane (0.1 v%)/water and dodecane-SDS/water emulsions in order to reduce fouling. Polysulfone membranes are modified utilizing macromolecules and surfactants. Permeation experiments through modified membranes in batch (cycle run) modes have been performed, utilizing ultrafiltration stirred cell. The fouling reductions of modified membrane modified with SDS were found to be much more pronounced than the other modified membranes in the case of ultrafiltration of dodecane-SDS/water emulsion.

1. 서 론

원자력시설에서 발생하는 저준위 방사성 폐액에는 방사성 핵종뿐만 아니라 여러 종류의 비방사성 용해염, 금속 수산화물 및 낮은 용해도 화합물에 의한 콜로이드 화합물, 그리고 대형기계에 윤활유의 사용으로 오일 및 계면활성제 등이 다양하게 포함된다. 이러한 폐액 내의 오일, 계면활성제, 여러 형태의 고형물 그리고 유기물들은 교반기나 펌프의 사용으로 이들 상호간의 작용에 의해서 콜로이드 및 에멀전 형태로 바뀌게 된다. 에멀전은 흡착된 계면활성제로 표면에 전기적 장벽(electrical barrier)을 형성함으로써 분산상과 연속상간의 계면장력을 감소시켜 합체(coalescence)를 방해하면서 안정 에멀전으로 바뀌게 된다.

이러한 폐액의 증발농축 시 일부 합체된 오일은 비중이 낮아 증발농축기 상부 표면에 층을 만들게 되고 끓

는 점이 높아 증발이 잘 되지 않아 하부에 물의 증발을 방해하게 되어 효율이 저하된다. 뿐만 아니라 수증기가 오일 층을 뚫고 나올 때 오일 및 물 속의 계면활성제 등의 불순물 때문에 거품 등이 다량 발생되며, 이에 따라 비말동반 현상이 두드러지게 나타난다. 또한 이온교환 처리 시에도 수지표면에 오일 층을 형성하여 이온교환 수지의 성능을 저하시키고 수명을 단축시킬 수 있다. 최근 한외여과막 공정을 이용하여 방사성 폐액 처리의 적용범위를 다양화하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있어, 폐액 내에 존재하는 고분자 용질이나 미립자 뿐만 아니라 오일에멀전을 효율적으로 처리할 수 있다. 따라서 한외여과막을 증발기 또는 이온교환기의 전처리 공정으로 도입하면 처리성능을 증대시킬 수 있을 것이다.

일반적으로 한외여과막 공정에 가장 심각한 제한은 운전 중에 일어나는 유량(flux) 손실이다. 이 유량손실은 일반적으로 용질의 농도분극(concentration polarization)

과 UF막의 fouling에 의해서 온다. 농도분극에 의한 오염(fouling)은 공정의 운전조건 변화에 의한 멤브레인 세척으로 대부분 제거될 수 있다. 그러나 흡착에 의한 fouling은 아주 짧은 시간에 비가역적으로 일어나 유량 감소의 원인이 된다. 이는 일반적으로 막의 재질과 형태 그리고 용질에 따라 소수성작용(hydrophobic interaction), 수소결합, van der Waals 힘의 작용, 정전기 효과 등의 상호작용에 의해서 일어난다²⁾.

오일 함유 폐액(O/W 에멀전) 처리를 위하여 한외여과막(UF)이나 정밀여과막(MF)을 이용한 많은 연구가 보고되었다^{3,4)}. 원유생산 시설에서 나오는 폐수처리에서도 지방산이나 긴 사슬을 갖는 알콜 등은 공기와 물 사이에 아주 높은 친화력이 있을 뿐만 아니라 소수성 표면에도 높은 친화력을 갖고 있어 막 표면에 흡착된다. 그리고 이들 분자 사이에 전기적 척력이 없으므로 흡착된 층은 점점 커져 막의 기공을 완전히 막게 된다. 이에 따라 flux는 현저히 감소될 것이다.

따라서, 오일 에멀전의 한외여과시 흡착에 의한 막의 fouling을 최소화하기 위하여 친수성이나 관능기를 갖는 막 재질을 선택하거나 오일 표면을 친수성 표면으로 바꿔줘야 할 것이다. 친수성 막이 fouling을 저감하는 우수한 특성을 갖고 있지만 강산 등 화학약품과 열에 약할뿐더러 기계적 강도가 떨어진다. 그러나 소수성 막은 이와 반대로 고성능 열가소성 물질로서 필름을 형성하는 특성이 좋고 기계적 강도가 뛰어난 뿐만 아니라, 산과 염기에도 강하고 열에도 강한 특성을 갖고 있기 때문에 가장 많이 사용하고 있다. 따라서 소수성 막에 친수성 막의 뛰어난 fouling 저항을 조합 할 목적으로 비교적 간단하게 막을 고분자나 계면활성제에 접촉시켜 막의 친수도를 개선시키면 매력적이 될 것이다.

본 연구에서는 polysulfone 막에 계면활성제와 고분자로 표면 처리하여 막의 표면특성을 변화시키는 방법과, dodecane 에멀전에 계면활성제를 주입하는 방법으로 막의 flux 개선효과를 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험 장치

실험장치는 Amicon사 제품의 UF stirred cell(용량: 50 ml)를 사용하였다.

실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 장치 구성은 압력을 가하기 위한 질소 탱크와 주입압력을 일정하게 유지하기 위한 완충탱크 그리고 한외여과 cell로 되어 있다. 한외여과 cell에는 cell 내의 용액조건을 균일하게 유지하기 위해서 온도조절이 가능한 자석 교반기가 부착되어 있다.

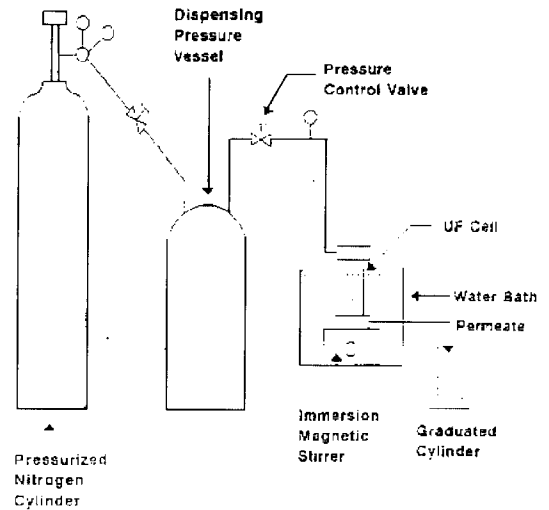


Fig. 1. Ultrafiltration experimental unit: Stirred cell.

2-2. 실험 재료

회분식 stirred cell에 사용된 막은 미국의 Amicon 사에서 제조된 disc 형으로서 직경이 43 mm이고 유효면적이 13.4 cm²인 막이다. 막의 재질은 소수성인 polysulfone 계(PM-30)막이고 막의 분리성능을 좌우하는 두께가 약 0.1~1.5 μm의 아주 얇은 표면 층과 용매 투과가 자유로운 다공성 구조의 지지 층으로 구성된 비대칭 구조를 갖는다.

연구에 사용된 오일은 n-dodecane(Fluka)을 사용하였고, 모든 막개질에 사용된 표면활성제와 폴리머는 Fluka와 Junsei Chemical Co. 제품으로서 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

2-3. 실험 방법

에멀전은 초음파 에멀전 제조장치로 제조하였다. 이 장치로 제조된 에멀전은 평균 크기와 분포에 대한 재현성이 없기 때문에 균일한 실험조건을 유지하지는 못하였다. 그러나 동일한 order의 평균 에멀전 크기(1~3 μm)로 실험하였다. 오일 에멀전에 대한 특성실험은 UF stirred cell을 이용하였으며 용액은 오일 에멀전 용액과 오일과 계면활성제 에멀전 용액을 각각 제조하여 batch 별로 막을 투과시켰다. 이때 각 용액의 막투과 실험은 batch(약 50 ml)를 연속으로 실험하였다.

온도는 immersion hot plate stirrer(Labortechnik GmbH, TELEMODUL 20P)를 이용하여 25±1°C로 유지하였다. Stirrer의 회전속도는 300 rpm으로 하였다. 각 실험은 2 l의 에멀전 용액을 제조한 후 50 ml를 취하여 실험하였다. 또한 각각의 실험은 막의 투과액 양이 13 ml 수집

되었을 때 종료하였고, 동시에 투과 flux를 측정하였다. 시료채취는 초기에 3 ml를 버린 다음 10 ml를 취하였다. UF 막의 주입압력은 질소가스를 이용하여 0.1 MPa로 일정하게 유지하였다. 각 batch에 대한 실험종료와 더불어 탈염수에 의해서 막을 충분히 세척시킨 후 탈염수 flux를 측정하였다.

막의 표면 개질에 의한 성능 평가실험은 계면활성제로 Sodium dodecyl sulfate(SDS)와 Triton X-100과, 폴리머로 Methyl cellulose(MC)와 Polyacrylic acid(PAA)를 사용하였다. 막은 계면활성제의 포화용액에 24시간 이상 침수시켜 사용하였다. 계면활성제가 흡착된 막을 이용하여 오일 에멀전 용액과 오일과 계면활성제 에멀전 용액에 대하여 각각의 농도와 flux를 측정하여 성능을 평가하였다.

오일의 농도는 TOC(Total Organic Carbon Analyzer, ASTRO)에 의해서 분석하였고 에멀전의 크기는 즉시 Coulter Counter(Coulter Electronics Limited)의 siphon mode를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 막의 표면 처리 효과

계면활성제로 막을 표면 처리하면 막 투과 flux의 감소가 나타나는데 이는 막의 기공이나 표면에 계면활성제가 흡착되기 때문이다. 이온성 계면활성제의 알킬사슬의 길이가 응집에 큰 영향을 미치므로 막에 계면활성제가 흡착될 때도 유사한 메카니즘으로 역시 알킬사슬의 길이가 중요하다. 긴 수산화탄소 사슬을 갖고 있는 계면활성제는 저농도에서 경쟁 없이 고체표면에 착상이 되어 표면의 소수성 spots과 반응하게 되며, 결국 반응의 종결로 탈착이 어렵다. 이때 흡착되는 계면활성제의 흡착배열은 고체의 소수성 부위와 계면활성제 분자가 가장 효과적으로 물과 접촉을 피하는 방향으로 잡는다. 계면활성제 농도가 낮으면 경쟁이 적기 때문에 막 표면을 따라 수평적으로 배열되며, 계면활성제 농도가 진하면 조밀한 층전층이 형성될 것이다⁹⁾.

기공에 비이온성 계면활성제의 흡착은 이온성 계면활성제의 경우와 마찬가지로 소수성 부분이 기공 벽에 흡착되고 친수성 머리가 기공 중앙으로 향하게 되는 것을 가정한다. 이온성 계면활성제가 기공내에 흡착될 때 가장 쓰밀한 부위는 유로 반경 주위에서 발견되나, 비이온성 계면활성제 흡착에서는 계면활성제의 소수성 부분이 물과 가능한 접촉을 적게 하는 방향으로 배열하기 때문에 가장 조밀한 부분이 계면활성제 소수성부분인 수산화탄소 사슬과 물의 계면에서 발견될 것이다. 이에 따라 비이온성 계면활성제의 머리가 소수성 부분과

거의 같은 크기라고 생각하면 계면활성제의 친수성부분에서 제한된 공간이 있어, 물이 투과될 수 있다는 것이다. 이것으로 기공내 흡착은 조밀한 층전층의 정도가 작다는 것을 말하며, 비이온 계면활성제에 대한 기공 내 흡착에서 조밀하지 못한 흡착으로 막 flux 손실을 설명하지 못한다. 따라서 이의 대안으로 표면에 대한 half-micells의 형성이다.

어떻게 비이온성 계면활성제가 흡착되는가에 관해서 지식이 없기 때문에 이들 계면활성제로 인한 멤브레인 flux 감소를 예견하기는 불가능하다. 그러나 비이온 계면활성제가 이온성 계면활성제 보다 덜 조밀하게 흡착된다는 것은 가정할 수 있다.

계면활성제로 막을 처리하여 처리 전과 후의 순수 물의 flux를 각각 J_{wi} 와 J_r 라 하면 이때 flux의 감소 백분율(FD)은 다음과 같이 나타낸다.

$$\frac{(J_{wi} - J_r)}{J_{wi}} \times 100 (\%) \quad (1)$$

개별 막 저항 값들과 관련한 flux들을 표준화(normalization) 하거나 flux 감소에 대한 표준화를 수행하는 것은 다양한 재질과 기하학적 특성을 갖고 있는 막에서 삼투압이나 fouling으로 인한 flux의 감소에 따른 기여도를 규명하고 관찰하기에 편리하다. 비교 flux, J_r 은 막의 상태변화에 따른 그 시점의 flux, J_r 를 J_{wi} 로 표준화함으로써 구할 수 있다.

$$J_r = 1/(1 + R') \quad (2)$$

$$R' = J_{wi}/J_r - 1 \quad (3)$$

여기서 $R' = R_p/R_m$, ($R_p=0$) or $R' = R_p/R_m$, ($R_p=0$)이다.

3-1-1. 흡착에 따른 flux 감소

일반적으로 막을 통과하는 물의 flux를 결정하는 인자는 막의 전단압력과 막 표면 특성이다. 막 표면 특성 중 특히 기공 크기의 분포에 따라 flux가 변하는데 평균 기공 크기보다 큰 기공의 분포에 따라 flux가 크게 좌우된다⁷⁾. PM-30 막에 고분자나 계면활성제의 흡착으로 flux 감소가 필연적으로 나타나는데 막의 기공크기와 계면활성제의 크기는 계면활성제가 막의 기공 내로 흡착되는데 크게 영향을 받는다. 즉 기공 크기 보다 작은 고분자는 기공내부에 흡착되어 기공반경을 크게 줄이는데 반하여 긴 고분자는 막 표면에만 흡착되어 기공크기에 영향이 적다⁸⁾.

Table 1은 PM-30 막에 고분자나 계면활성제의 흡착(표면 처리)에 따른 flux 감소율을 나타냈다. 고분자나 계면활성제의 표면 처리는 임계미셀농도(Critical Micelle Concentration, CMC) 이상의 용액에 막을 24시간 이상

Table 1. Approximate FD values (as %) for a variety of polymers & surfactants.

Type of polymers & surfactants	Material of membrane	MWCO	FD
Methyl cellulose (MC)	Polysulfone (PM-30)	30,000	60
Polyacrylic acid (PAA)			50
Sodium dodecyl sulfate (SDS)			0
Triton X-100			20
Dodecane emulsion			70

흡착 시켰다. 고분자 MC와 PAA는 비교적 높은 flux 감소율을 나타냈다. 그리고 계면활성제 SDS와 Triton X-100은 flux 감소율이 아주 작게 나타났다. Dodecane 에멀전에 대한 FD의 결과는 단순히 비교의 목적으로 0.1 ml/l dodecane 에멀전을 30회 회분식으로 반복실험 후 물로 세척 한 다음 flux 감소율을 표시하였다. 이때 FD 값은 70%로 나타났다. 여기에는 dodecane 에멀전의 한외여과시 막 전단압력에 의한 기공 막힘 현상도 있겠지만 dodecane 에멀전 제조 시 평균 에멀전 크기 보다 아주 작아 막의 기공 보다 적은 에멀전이 막의 기공 내부에 쉽게 들어가 흡착되고, 이에 따른 기공크기 감소로 flux 감소율이 크게 나타났다.

3-1-2. Dodecane 에멀전의 한외여과

계면활성제나 고분자로 polysulfone 막(PM-30)에 충분히 흡착시켜 막을 표면 처리한 후 dodecane 에멀전 (1 ml/l)을 압력 0.1 MPa로 한외여과 실험하여 실험 반복횟수(cycle run number)에 따른 막투과 flux를 관찰하였다(Fig. 2). 이때 실험반복횟수는 30회까지 하였고 그 후 나타낸 막 투과 flux는 dodecane 에멀전의 한외여과 후에 막을 탈염수로 충분히 세척하고 이때 탈염수로 flux를 측정 한 값이다.

Fig. 2에 나타난 결과를 보면 계면활성제로 표면 처리 하지 않은 막(PM-30 untreated membrane)으로 dodecane

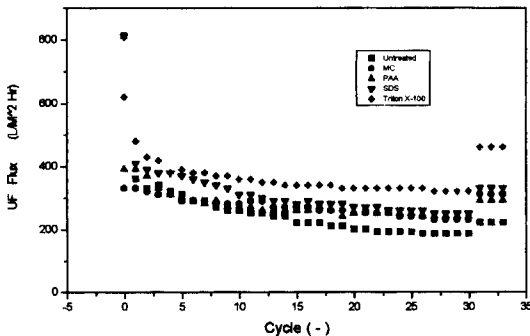


Fig. 2. The UF flux as a function of cycle, membrane PM-30, dodecane emulsion, 100 kPa.

에멀전을 한외여과 처리하였을 때 실험반복횟수 초기에 막 투과 flux의 급격한 하락 이후 실험반복횟수의 증가에 따라 막 투과 flux가 서서히 감소되는 경향을 보였다. 그러나 계면활성제나 고분자로 표면 처리한 막으로 dodecane 에멀전의 한외여과 처리는 실험 반복횟수 초기에 고분자의 흡착에 따른 좁아진 구경으로 그리고 기공 막힘이나 cake 층의 형성으로 막 투과 flux의 급격한 하락 이후 실험반복횟수의 증가에 따라 막 투과 flux가 거의 일정한 경향을 보였다. 따라서 dodecane 에멀전의 한외여과 처리시 실험 반복횟수의 증가에 따라 막의 특성에 따른 효과는 표면 처리하지 않은 막이 가장 적은 막 투과 flux를 나타냈고, MC와 PVA 그리고 SDS는 유사한 막 투과 flux를 나타내었으며, 그리고 Triton X-100 이 가장 효과가 좋게 나타났다.

실험 반복횟수 30회 일 때를 기준으로 표면 처리한 각각의 막에 따라 막의 상대저항(R')을 비교하였다(Fig. 3). 이때 각각 고분자나 계면활성제의 첫 번째 막대그림에서 기준이 되는 막 저항 값은 막의 표면 처리 후의 물flux에 대한 PM-30 막의 저항 값이고, 두 번째 막대그림에서 막 저항 값은 계면활성제로 표면 처리한 후 dodecane 에멀전의 한외여과에서 막 저항 값이다. 그리고 세 번째 막대그림은 dodecane 에멀전의 한외여과 후에 막을 탈염수로 충분히 세척하고 이때 탈염수로 flux를 측정하여 상대 저항 값을 나타냈다.

Fig. 3에 나타난 결과를 보면 계면활성제로 표면 처리 하지 않은 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 막의 상대저항 값이 3.3으로 나타났다. 그리고 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값은 2.7로 나타났다. MC와 PAA 그리고 SDS로 표면 처리 한 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 막의 상대저항 값이 2.3에서 2.5로 나타났고, 막을 물로 세척한 후에 상대저

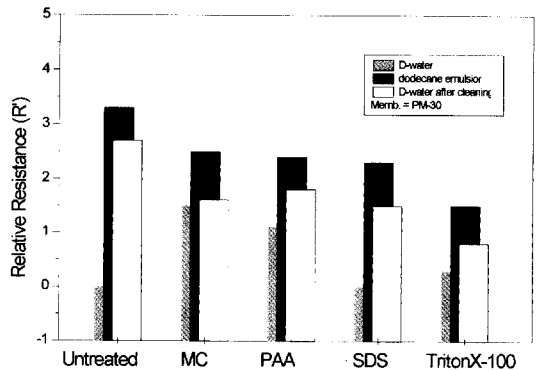


Fig. 3. The relative hydraulic resistance (R') of treated membranes at 30 cycles during UF of a 0.1 ml/l dodecane emulsion at pH 4.7.

항 값은 1.6에서 1.8로 나타났다. Triton X-100으로 표면 처리 한 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 막의 상대저항 값이 1.5이고 한외 여과 처리 후 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값은 0.8로 나타났다.

표면 처리하지 않은 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 시험하면 oil에 의한 fouling이 일어난다. 그 이유로 설명 가능한 것은 dodecane 에멀전의 크기가 일반적으로 1~3 μm 로 PM30 막의 평균 기공보다 크지만, 아주 작은 수 개의 dodecane 에멀전 방울이 PM30 막의 큰 기공을 막는다. 이러한 기공 막힘에 의한 fouling 분석은 Bhattacharyya 등⁹⁾과 Juang 등¹⁰⁾의 연구에서 확인 된 바 있다. 그리고 실험 반복횟수의 증가에 따라 막 표면이나 기공에 흡착된 oil은 에멀전과 합체가 일어나거나 다른 기공을 막기도 하기 때문에 막 투과 flux가 서서히 떨어지게 된다. 이어 반하여 표면 처리 한 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 시험하면 oil에 의한 fouling을 개선할 수 있었으며 이때의 효과는 Triton X-100이 효과적이었다 (Fig. 2와 3). 그러나 막의 재사용에 유용한가의 여부를 알아보기 위한 시험으로 막의 표면 처리 후 탈염수로 측정 한 상대 저항 값과 dodecane 에멀전 한외여과 시험후 막을 세척하여 탈염수로 측정 한 상대 저항 값의 비교에서 MC로 표면 처리한 막이 가장 효과적으로 관찰되었다.

3-2. 용액에 계면활성제 첨가 효과

오일 에멀전 용액을 한외여과 시험할 때 막의 fouling을 감소시키기 위해서 oil 에멀전 용액에 계면활성제를 첨가하여 시험하였다. oil 에멀전 용액에 계면활성제를 첨가하면 oil은 계면활성제의 용해 특성에 의해 안정한 형태의 oil/계면활성제 에멀전을 형성하게 되고 오일 표면은 정전기 전위를 갖게 되고, 그리고 여분의 계면활성제 양에 따라 계면활성제 미셀과 계면활성제 mono-

mer가 공존하게 될 것이다. 계면활성제로 표면 처리 한 막은 흡착평형에 도달하면 막 표면 특성을 변화시킬 것이다. 이때 한외 여과하는 개념은 Fig. 4와 같다.

3-2-1. Dodecane-SDS 에멀전의 한외여과

Dodecane(1 ml/l)과 SDS(0.2 g/l)를 증류수에 넣고 에멀전을 만들어 이 용액을 계면활성제나 고분자로 polysulfone 막(PM-30)에 충분히 흡착시켜 막을 표면 처리 한후 압력 0.1 MPa로 한외여과 실험하여 실험반복횟수에 따른 막투과 flux를 관찰하였고(Fig. 5), 실험반복횟수 30회 일 때를 기준으로 계면활성제나 고분자로 표면 처리한 막에 따라 막의 상대 저항값(R')을 비교하였다 (Fig. 6).

Fig. 5에 나타난 결과를 보면 oil에멀전에 SDS를 첨가함으로써 한외여과 시험에서 실험 초기에는 급격한 막 투과 flux의 감소를 보였지만 이후의 실험 반복횟수의 증가에도 막 투과 flux는 일정하게 유지되었다. MC로 표면 처리한 막으로의 dodecane-SDS 에멀전 한외여과 실험에서 막 투과 flux가 가장 낮게 나타났으며 SDS와

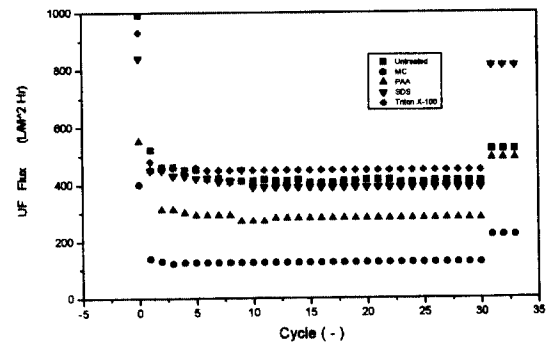


Fig. 5. The UF flux as a function of cycle, membrane PM-30, dodecane (SDS) emulsion, 100 kPa.

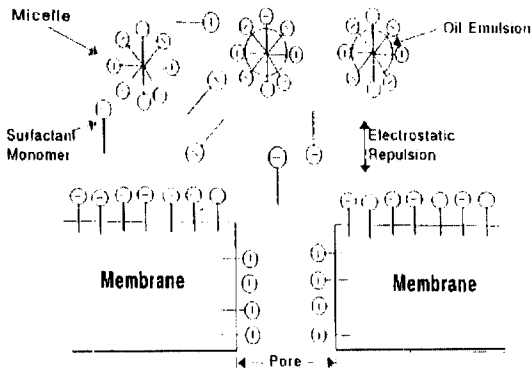


Fig. 4. Conceptual description of fouling and concentration polarization of surfactant on the membrane interface.

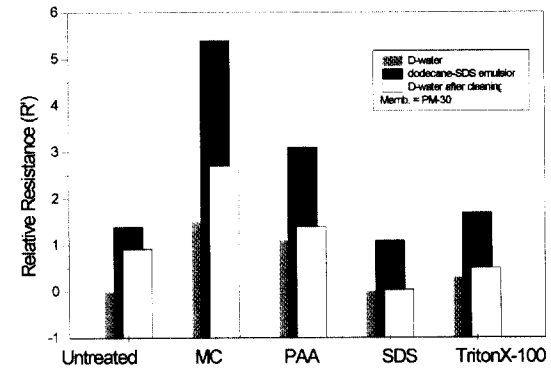


Fig 6. The relative hydraulic resistance (R') of treated membranes at 30 cycles during UF of a 1 ml/l dodecane-SDS emulsion at pH 4.7.

Triton X-100으로 표면 처리한 막과 처리하지 않은 막의 dodecane-SDS 에멀전 한외여과 실험에서 거의 같은 막 투과 flux가 나타났다.

Fig. 6의 결과에서 dodecane-SDS 에멀전을 MC와 PAA로 표면 처리 한 막으로 한외여과 처리하였을 때 막의 상대저항 값이 표면 처리하지 않은 막과 비교하여 오히려 높은 값으로 나타났고, 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값은 각각 2.7과 1.4로 나타났다. MC로 표면 처리한 막에서 dodecane-SDS 에멀전 한외여과시 fouling이 가장 크게 나타났고 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값의 비교로 흡착이나 기공 막힘에 의한 fouling이 가장 심각하게 나타났다. 표면 처리하지 않은 막으로 dodecane-SDS 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 막의 상대저항 값이 1.4로 나타났다. 그리고 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값은 0.9로 이는 flux 감소가 47% (FD)로 나타났다. SDS와 Triton X-100으로 표면 처리한 막으로 dodecane-SDS 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 막의 상대저항 값이 각각 1.1과 1.7이다. 한외 여과 처리 후 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값은 각각 0.03과 0.5로 나타났다.

이의 결과는 SDS로 표면 처리 한 막으로 dodecane-SDS 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 flux의 개선효과가 나타났으며 flux 회복을 또한 SDS로 표면 처리한 막의 경우 거의 완벽하게 나타났다.

3-2-2. Dodecane-Triton X-100 에멀전의 한외여과

Dodecane(1 ml/l)과 Triton X-100(0.3 g/l)를 증류수에 넣고 에멀전을 만들어 이 용액을 계면활성제나 고분자로 polysulfone 막(PM-30)에 충분히 흡착시켜 막을 표면 처리 한 후 압력 0.1 MPa로 한외여과 실험하여 실험반복횟수에 따른 막 투과 flux를 관찰하였고(Fig. 7), 실험 반복횟수 30회 일 때를 기준으로 계면활성제나 고분자로 표면 처리한 막에 따라 막의 상대 저항값(R')을 비교하였다(Fig. 8).

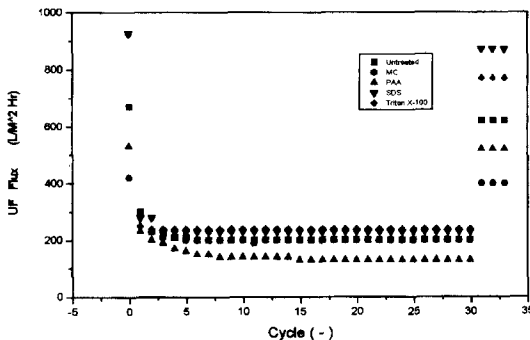


Fig. 7. The UF flux as a function of cycle, membrane PM-30, dodecane (Triton X-100) emulsion, 100 kPa.

Fig. 7에 나타난 결과를 보면 oil 에멀전에 SDS를 첨가 하였을 때와 마찬가지로 한외여과 시험에서 실험 초기에는 급격한 막 투과 flux의 감소를 보였지만 이후의 실험 반복횟수의 증가에도 막 투과 flux는 일정하게 유지되었다. PAA로 표면 처리한 막으로의 dodecane-Triton X-100 에멀전 한외여과 실험에서 막 투과 flux가 가장 낮게 나타났으며 MC, SDS와 Triton X-100으로 표면 처리한 막과 처리하지 않은 막의 dodecane-Triton X-100 에멀전 한외여과 실험에서 거의 같은 막 투과 flux가 나타났다.

Fig. 8에 결과에서 dodecane-SDS 에멀전을 PAA로 표면 처리 한 막으로 한외여과 처리하였을 때 막의 상대저항 값이 6.2로 가장 크게 나타났고, 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값은 1.7로 나타났다. 이는 dodecane-SDS 에멀전의 한외여과에 상대 저항 값과 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값의 차가 가장 크게 나타난 것으로 막 표면 특성과 dodecane-SDS 에멀전의 반발력의 결여로 생각할 수 있으므로 cake 층의 형성에 의한 fouling이 크다는 것을 알 수 있다. MC, SDS와 Triton X-100으로 표면 처리 한 막으로 dodecane-SDS 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 막의 상대저항 값이 각각 3.0에서 3.8이다. 한외 여과 처리 후 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값은 SDS와 Triton X-100으로 표면 처리한 막에서 각각 0.1과 0.2로 나타났다.

앞에서 논의된 바와 같이 dodecane 에멀전의 한외여과처리에서 막의 표면 처리에 의한 막 투과 flux의 개선 효과는 있었으나 막 세척 후의 상대 저항 값이 크게 나타나(Fig. 3) 막의 재사용에 큰 제약요건으로 나타났다. oil 에멀전에 계면활성제를 첨가하여 에멀전에 전하를 부여함으로써 fouling을 저감하기 위한 실험은 dodecane-계면활성제 에멀전의 한외여과처리에서 막 투과 flux는 SDS의 이용이 좋게 나타났다(Fig. 5과 Fig.7). 그리고

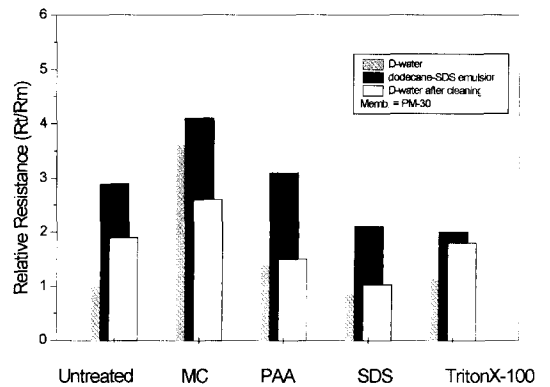


Fig. 8. The relative hydraulic resistance (Rt/Rm) of treated membranes at 30 cycles during UF of a 0.1 ml/l dodecane-SDS emulsion at pH 4.7.

Triton X-100을 이용한 실험에서 dodecane-Triton X-100 에멀전의 한외여과에 상대 저항 값과 막을 물로 세척한 후에 상대저항 값의 차가 가장 크게 나타난 것으로(Fig. 7) 막 표면 특성과 dodecane-Triton X-100 에멀전의 반발력의 결여로 생각할 수 있으므로 cake 층의 형성에 의한 fouling이 크다는 것을 알 수 있다. 이는 오일 에멀전에 음의 전하를 크게 부여하는 것이 fouling 저감에 기여하는 것을 알 수 있다. 에멀전의 한외여과 실험 후 막을 물로 세척하여 상대저항 값을 비교하면 SDS로 표면 처리한 막이 dodecane 계면활성제 에멀전 한외여과 실험에서 가장 낮은 값으로 나타났다. 이로부터 SDS로 막의 표면 처리 방법이 막의 재사용에 가장 효과 있는 방법이 될 것이다.

3.3. 전단압력 효과

SDS로 표면 처리 한 막으로 dodecane-SDS 에멀전을 한외 여과 처리 할 때 전단압력의 변화에 따라 상대 저항 값의 변화를 관찰하였다(Fig. 9). 전단압력은 100 kPa에서 350 kPa까지 변화를 주었고 이에 따른 상대 저항 값이 2.1에서 7.8까지 선형으로 급격히 증가하였다. 이에 반하여 UF 처리 후 막을 탈염수로 세척한 다음 물의 flux 변화는 약간 상승함을 보였다. 따라서 압력의 증가에 따라 cake 층의 증가가 크게 나타남을 알 수 있다. 이를 다시 비교 flux로 바꾸어 관찰하면 Fig. 10에 나타난 바와 같이 압력의 증가에 따라 급격히 일정 수에 접근함을 보였다. 전단 압력이 100 kPa 일 때 비교 flux는 0.47(FD=53%)이고 200 kPa일때부터 비교 flux가 급격히 떨어져 0.2가 되었고 200 kPa 이상에서 비교 flux는 일정한 선에 접근하게 되었다.

이의 결과로부터 PM-30 막에 dodecane-SDS 에멀전

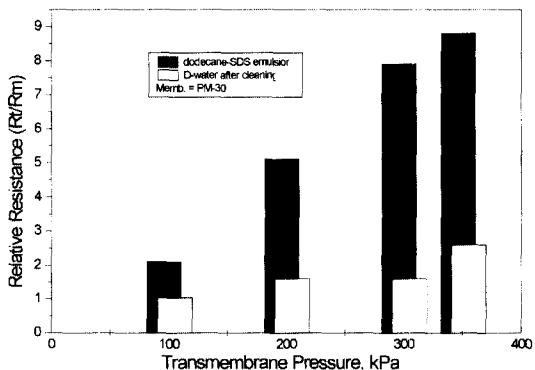


Fig. 9. The effect of transmembrane pressure on the relative hydraulic resistance (Rt/Rm) of treated membranes (SDS) at 30 cycles during UF of a 0.1 m//l dodecane emulsion at pH 4.7.

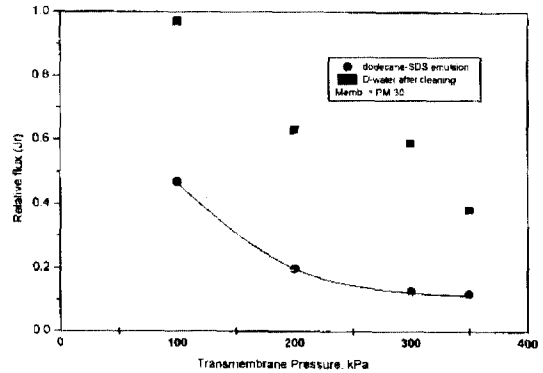


Fig. 10. The effect of transmembrane pressure on the relative flux (Jr) of treated membranes (SDS) at 30 cycles during UF of a 0.1 m//l dodecane-SDS emulsion at pH 4.7.

의 한외여과 처리에 압력 200 kPa 이상에서 flux를 지배하는 저항변수는 cake 층의 양과 이에 따른 수력학적 값이다. 또한 흡착에 의한 fouling의 변화에 관계없이 flux가 나타나게 된다. 따라서 막의 표면 처리 효과나 오일 에멀전에 계면활성제로 처리하였을 때 한외여과 처리 효과는 저압에서 잘 나타날 수 있다.

4. 결 론

Dodecane 에멀전을 PM-30 막으로 한외여과 처리한 결과 막의 Triton X-100으로 표면 처리 한 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 UF flux의 개선 결과가 나타났다. dodecane 에멀전에 계면활성제인 SDS의 첨가로 PM-30 막(혹은 표면 처리한 막)을 한외여과 처리한 결과 막 투과 flux가 각각 400 l/m²h와 200 l/m²h로 나타나 SDS의 첨가가 효과적이었다.

각각의 에멀전 용액을 UF 처리가 끝나고 막을 탈염수로 세척 후 flux의 비교로부터 계면활성제가 첨가된 오일 에멀전으로 한외여과 실험에서 상대 저항 값이 뚜렷이 저하되었고, SDS로 표면 처리한 막으로 한외여과에서 상대 저항 값이 0.03(dodecane-SDS 에멀전)과 0.1(dodecane-Tritox X-100 에멀전)로 가장 낮게 나타났다. 따라서 막의 재사용에 가장 효율적인 방법이다.

PM-30 막에 dodecane-SDS 에멀전의 한외여과 처리에 압력 200 kPa 이상에서 cake 층의 형성으로 인한 저항으로 flux가 지배됨을 보였다.

후 기

본 연구는 한국원자력연구소 기관고유사업중 원자력

기반연구사업의 일환으로 수행한 것입니다.

참고문헌

1. Porter, M.C.: Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Pub., New Jersey, (1990).
2. Israelachvili, J.N.: Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, New York, NY, (1985).
3. Lee, S.B., Aurelle, Y. and Roques, H.: Concentration polarization membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil, J. Memb. Sci., 19 (1984) 23-28.
4. Lipp, p., Lee, C.H., Fane, A.G. and Fell, C.J.D.: A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions, J. Memb. Sci., 36 (1988) 161-177.
5. Goldsmith, R.L., Roberts, D.A. and Burre, D.L.: Ultrafiltration of soluble oil-water, JWPCF, 46 (1974) 2183-2192.
6. Jonsson, A.S. and Jonsson, B.: The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes, J. Memb. Sci., 56 (1991) 49-76.
7. Suki, A., Fane, A.G. and Fell, C.J.D.: Flux decline in protein ultrafiltration, J. Membrane Sci., 21 (1984) 269-283.
8. Brink, L.E.S., Elbers, S.J.G., Robbertsen, T. and Both, P.: The anti-fouling action of polymers preadsorbed on ultrafiltration and microfiltration membranes, J. Membrane Sci., 76 (1993) 281-291.
9. Bhattacharyya, D., Jumawan, A.B., Grieves, R.B. and Harris, L.R.: Ultrafiltration characteristics of oil-detergent-water systems: membrane fouling mechanisms, Sep. Sci. Technol., 14 (1979) 529-549.
10. Juang, R.S. and Jiang, J.D.: Application of batch ultrafiltration to the separation of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes, J. Membrane Sci., 96 (1994) 193-203.