

오일/물 에멀전의 분리막 투과 특성

김종표 · 임진수* · 유종훈* · 김재진 · 정건용** · 전명석 · 민병렬***

한국과학기술연구원 분리막 연구실
수원대학교 고분자·화학공학부*
서울산업대학교 화학공학과**
연세대학교 화학공학과***

Membrane Filtration Characteristics of Oil/Water Emulsions

Jong-Pyo Kim, Jin-Soo Lim*, Jong-Hoon Ryu*, Jae Jin Kim,
Kun Yong Chung**, Myung-Suk Chun, and Byoung-Ryul Min***

Membrane Technology Laboratory, KIST

*Division of Polymer and Chemical Engineering, The University of Suwon

**Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology

***Department of Chemical Engineering, Yonsei University

요 약

수용성 에멀전형 절삭유 의 한외여과 및 정밀여과 특성을 실험적으로 연구하였다. 한외여과막의 경우 오일/물 에멀전의 투과 거동은 film model을 잘 따랐으나 정밀여과막인 ASYPOR막의 경우에는 이러한 거동을 벗어났다. 본 연구에서 사용된 모든 분리막의 경우 운전압력이 투과유속에는 큰 효과를 나타내지 않았다. 저압에서는 투과 초기 및 후기에서의 투과유속 감소율이 적은 반면 고압에서는 초기 투과유속은 매우 컸으나 투과유속의 감소율이 커서 후기에는 모두 비슷한 투과유속을 보여 주었다. 소수성이 큰 polycarbonate 정밀여과막의 경우 일반적인 경우와는 달리 운전시간이 증가함에 따라 투과유속이 증가하는 경향을 나타내었다. 교반하지 않은 cell에서의 임계투과압력은 150 ppm의 에멀전 농도에서 약 2.2 kg/cm²이었으나 500 ppm의 농도에서는 3.8 kg/cm² 압력에서 나타났다.

ABSTRACT : Separation characteristics of cutting oil-in-water emulsions were studied experimentally by using various kinds of flat-type microfiltration and ultrafiltration membranes. For ultrafiltration membranes the permeation behavior of cutting oil emulsions obeys the film model, whereas a significant deviation from the model was observed for ASYPOR microfiltration membranes. The experimental data obtained for all the membranes showed that the effect of operating pressure on the permeation flux of oil-in-water emulsions is not very significant. At low transmembrane pressures the permeation flux decreased gradually with increasing filtration time, whereas the permeation flux at high transmembrane pressures decreased steeply for early filtration time. However, every flux eventually reached a constant value that depends only on the applied

transmembrane pressure. For the hydrophobic polycarbonate microfiltration membrane the permeation flux increased with the filtration time. The critical permeation pressures were also determined from the data obtained from unstirred cell experiments.

1. 서론

금속가공 공정에서 배출되는 수용성 절삭 및 연삭 폐유, 자동차, 철강, 도금, 도상 등에서 금속의 표면가공 효율을 향상시키기 위해서 사용되는 세정폐수, 식품 및 의약 산업에서 배출되는 폐수, 양모 세척폐수 등 산업 전반에서 오일 입자를 함유한 폐수가 발생하고 있다. 오일 폐수는 물 속에 존재하는 오일 입자의 형태에 따라 크게 자유부상오일(free-floating oil), 불안정 오일/물 에멀전(unstable oil/water emulsion), 안정한 오일/물 에멀전(stable oil/water emulsion)으로 나눌 수 있다[1]. 일반적으로 계면활성제 등의 유화제에 의해 매우 안정한 형태를 이루는 오일/물(O/W) 에멀전은 환경 부하가 매우 크며, 안정화된 오일 입자를 제거하기 위해서는 많은 노력과 비용이 소요된다. 계면활성제에 의해 안정화된 에멀전 상태로 존재하는 오일 폐수를 처리하는 방법으로는 먼저 용액을 산성화시켜 에멀전을 깨뜨린 후 오일을 부상시켜 skimmer 등을 이용하여 부상한 오일 입자를 제거하는 방법, 화학응집제를 투입하여 응집시킨 후 제거하는 방법, 미생물을 이용해 생물 분해를 유도하여 처리하는 방법 등이 전통적으로 널리 사용되어 왔으나, 최근에는 분리막을 이용하여 O/W 에멀전 폐수를 처리하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다. 화학적 처리 방법과는 달리 분리막을 이용하여 오일 폐수를 처리하는 경우 2차 폐기물의 발생을 억제할 수 있으며, 처리수는 더 이상의 후처리 없이 하수로의 방류가 가능하고, 경우에 따라서는 처리수와 농축수를 재활용할 수 있으며, 처리 에너지가 적게 든다는 장점이 있다[2].

일반적으로 분리막을 이용해 오일 입자를 분리하는 경우 막 표면 근처에 형성되는 농도분극(concentration polarization) 현상, 또는 막의 기공을 폐쇄시키는 막오염(membrane fouling)이 공정의 효율성에 매우 불리한 인자로서 작용하게 된다. 농도분극 현상은, 오일 입자가 분리막 표면으로 이동되어 생기는 분

리막 표면과 bulk 용액 사이의 농도 구배에 의해 오일 입자가 bulk 용액 쪽으로 역확산되어야 하지만 일반적으로 O/W 에멀전의 물질전달계수가 매우 작기 때문에 이러한 역확산이 매우 느리게 진행됨으로써 발생하는 현상이다. 따라서 분리하고자 하는 입자의 물질전달계수를 증가시킴으로써 농도분극 현상을 억제하기 위해서, 난류를 형성시키는 방법, Taylor 와류[3-5], 또는 Dean 와류[6,7] 등의 와류를 발생시키는 방법, 공급액을 펄스로 주입하거나[8], 또는 공급액에 용해되지 않는 기체를 혼합하는 방법[9], 분리막 모듈을 순수, 투과수 또는 기체로 역세척을 하거나 분리막 모듈에 진동을 주는 방법[10,11] 등이 연구되어 왔다. 농도분극 현상은 공급액의 전처리, 분리막의 표면개질, 운전조건의 개선, 분리막 모듈의 변화 등에 의해 감소 또는 제거될 수 있는 가역적 현상이다. 이에 비해 막오염은 오일 입자에 의한 분리막 기공의 폐쇄, 기공 내부로의 흡착 등에 의해 투과유속을 현저히 감소시키는 현상으로 막오염에 의한 투과유속의 감소는 세척 및 역세척 등의 방법에 의해 완전히 회복되기 어렵다고 알려져 있다[1].

안정화된 O/W 에멀전은 일반적으로 유화제로서 계면활성제가 첨가되어 있는 용액으로 일반적인 용액의 투과거동과는 다른 거동을 보인다. Hlavacek은 O/W 에멀전 입자가 소수성 정밀여과막의 기공 크기가 상대적으로 큰 부분을 통과하면서 계면활성제, 오일 입자, 분리막 표면 등과의 상호작용에 의해 기름 에멀전이 파괴되어 투과 후 부상하거나 재응집된다고 보고하였다[12]. Nazzari 등[13]과 정 등[14]은 기공의 크기보다 큰 O/W 에멀전이 압력을 받아 변형을 일으키게 되면 작은 기공을 투과할 수 있으며, 이 때 에멀전 입자가 변형을 일으켜 분리막을 투과하게 되는 압력을 임계압력(critical pressure)으로 정의하고 이를 실험적으로 측정하였다. 이 밖에도 안정화된 O/W 에멀전의 분리막 투과거동에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔으나, 에멀전 입자의 큰 변형성과 용액 구조의 복잡성으로

인해 연구 수준이 아직 기초 단계에 머물고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 평판형(flat-type) 분리막에서의 O/W 에멀전의 투과 거동에 대하여 투과 유속을 중심으로 그 특성을 실험적으로 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 분리막

본 실험에서 사용된 정밀여과막 및 한외여과막은 모두 평판형으로 여과에 이용된 막의 유효 막면적은 14.5cm²이었다. 정밀여과막으로는 Dornick Hunter사의 ASYPOR, Poretics사의 PCTE100 및 Millipore사의 GTTP가 사용되었으며, 한외여과막으로는 Amicon사의 XM300과 YM100을 사용하였다. 사용된 각 고분자 분리막의 특성을 Table 1에 나타내었다. XM300은 poly(acrylonitrile-co-vinylchloride) 공중합체로부터 제조된 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO)이 300,000인 친수성 막이며, YM100은 재생 셀룰로스 재질의 분획분자량 100,000인 친수성 한외여과막이다. ASYPOR막은 0.2 μm 공칭 기공 크기(nominal pore size)를 갖는 셀룰로스 혼합 에스테르 재질의 막이고, PCTE100은 track-etching 방법으로 0.1 μm의 매우 균일한 크기의 기공을 형성시킨 polycarbonate재질의 소수성 정밀여과막이다. Millipore사의 GTTP막은 0.2 μm의 균일한 기공 크기를 갖도록 track-etching 방법으로 제조한 polycarbonate 정밀여과막으로 친수성 고분자인 polyvinylpyrrolidone으로 친수화시킨 막이다.

2.1.2. 실험용액

실험장치를 세척하거나 O/W 에멀전을 제조하기 위하여 수돗물을 5 μm 전처리 여과장치(Ametek, RB-5, U.S.A)와 활성탄으로 여과시킨 후 역삼투 장치(Elga, Elgastat Prima I, U.K.)를 통과시켜 3~5 μs/cm의 순도를 갖는 순수를 제조하여 사용하였다.

O/W 에멀전의 분리막 투과거동을 실험하기 위해 (주)한국하우톤에서 상업용으로 제조된 에멀전형 수용성 금속 질산유인 Permasol 60N을 0.1~3.0 wt.% 농도로 제조하여 사용하였으며, 교반하지 않는 상태에서의 투과 임계압력을 측정하기 위해서 150~500 ppm 농도의 에멀전을 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험장치

오일/물 에멀전의 투과거동을 실험하는데 사용된 장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 분리막을 Amicon Cell(Model 8050, Amicon, U.S.A)(4)에 장착하고 분리막 투과 실험이 진행되는 동안 막 표면에 형성되는 농도 분극층을 최소화하기 위하여 자석식 교반장치(3)를 설치하여 교반할 수 있도록 하였으며 2ℓ 부피의 보조 공급탱크(2)를 설치하여 실험 용액을 연속적으로 공급할 수 있도록 하였다. 질소 압력 탱크(1)를 보조 공급탱크에 연결하여 운전 압력을 변화시킬 수 있도록 하였으며 투과액(5)은 전자저울(6)을 사용하여 무게를 측정, PC(7)로 실험값을 수집하였다.

Table 1. Materials and pore size of membranes used in this study, their trade names, and manufacturers.

Membrane	Manufacturer	Materials	MWCO or nominal pore size
XM300	Amicon	Poly(acrylonitrile-co-vinylchloride)	300,000
YM100	Amicon	Regenerated cellulose	100,000
GTTP04700	Millipore	Polycarbonate	0.2 μm
ASYPOR	Dornick Hunter	A mixed ester of cellulose	0.2 μm
PCTE100	Poretics	Polycarbonate	0.1 μm

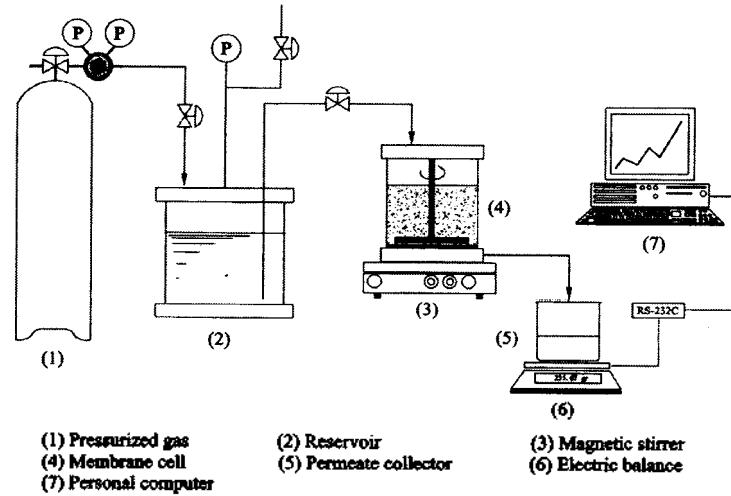


Fig. 1. Schematic diagram of membrane separation apparatus.

2.3. 실험방법

본 실험에 사용한 고분자 분리막의 표면에는 건조 방지제인 glycerin과 방부제인 sodium azide가 처리되어 있기 때문에 이를 제거하기 위해 순수에 약 1시간 정도 침적시킨 후 3~4회 순수로 세척하여 사용하였다. 순수의 투과유속을 측정하기 전에 2 kg/cm^2 의 압력 하에서 약 1시간동안 막을 압밀화시킨 후 투과유속을 측정하였다. 모든 투과 실험은 1시간 동안 실시하였으며 실험이 진행되는 동안 자석 교반기를 이용하여 약 400 RPM의 속도로 용액을 교반시켰으며 전자 저울을 이용하여 1분 간격으로 투과량을 측정하였다. 실험 조건을 변화시킬 때마다 분리막을 순수에 하루이상 침적시킨 후 수 회 세척하여 사용하였다. 각 투과 실험에서의 배제율을 측정하기 위하여 탁도계(turbidimeter, HACH 2100N)를 calibration하여 사용하였다. 사용한 O/W 에멀전의 입자 크기를 측정하기 위하여 입도분석기(particle size analyzer, Photal PAR-III, Otsuka Electronics, Japan)를 이용하였으며 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 분리막의 오염을 관찰하였다.

교반하지 않은 cell에서의 임계투과압력을 측정하기 위해서 1시간 동안 일정한 압력 하에서 투과유속을 측정한 후 배제율을 측정하였으며, cell에 농축되어 있는 용액을 제거한 후 막을 세척하지 않고 압력을 변화시키면서 위에서 언급한 것과 동일한 실험을 반복하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자 크기 분포

입도 분석기를 이용하여 0.05, 0.1, 0.3 및 0.5 %의 농도로 순수에 희석한 Permarsol 60N의 입자 크기 분포를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. O/W 에멀전 입자의 크기는 약 40~70 nm로 농도에 대한 입자 크기 변화의 경향성은 확인할 수 없었다. 이것은 생성되는 에멀전의 크기가 농도뿐만 아니라 제조 방법, 교반 속도 및 온도 등에 크게 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다[15].

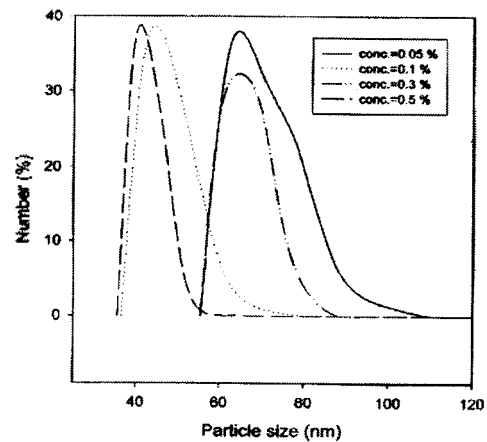


Fig. 2. Droplet size distribution of the feed O/W emulsions.

3.2. 분리막에 의한 투과저항

순수 분리막에 의한 여과 저항을 구하기 위해 운전 압력을 변화시켜 가면서 순수 투과 유속을 측정 한 후 D'Arcy 법칙

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \tag{1}$$

으로부터 막의 투과저항을 계산하여 Table 2 에 나타 내었다. 여기서 J 는 투과 유속, ΔP 는 막의 농축부 와 투과부 사이의 압력차, μ 는 용액의 점도, 그리고 R_m 은 막의 투과저항을 나타낸다. 기공 크기가 0.2 μm 인 ASYPOR 정밀여과막의 투과저항이 약 $4.9 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 으로 가장 낮았으며 다음으로는 분획분자량이 300,000인 XM300 한외여과막이 $10.96 \times 10^6 / \text{cm}^2$, 분획 분자량이 100,000인 YM100 한외여과막이 $17.08 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 로 나타났다. 그러나 0.1 μm 의 공칭기공크기를 갖 는 PCTE100 정밀여과막의 경우 투과저항값이 $484.5 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 으로 매우 크게 나타났는데 이것은 다음의 식

$$J = \frac{f r_{pore}^2 \Delta P}{8 \mu \theta \delta_m} \tag{2}$$

과 식(1)로부터 얻어진

$$R_m = \frac{8 \theta \delta_m}{f r_{pore}^2} \tag{3}$$

의 계산식에서 알 수 있는 바와 같이 분리막의 투과저 항은 유효기공반경 (r_{pore})뿐만 아니라 기공 표면에서 기공이 차지하는 면적의 분율(f), 기공의 좌굴도 (tortuosity factor, θ) 및 유효 분리막두께(δ_m) 등의 변수와 밀접한 관계가 있기 때문이다. 일반적으로 PCTE100과 같이 track-etching의 방법으로 제조된 분 리막은 기공도(f)가 매우 작고 유효 분리막두께가 매우 큰 대칭성막(symmetric membrane)의 구조를 갖 기 때문에 상대적으로 큰 분리막 저항을 나타낸다고 생각할 수 있다. 이 밖에 분리막의 재질도 분리막 투 과저항에 영향을 미치는 인자로서 작용하는 것으로 알 려져 있다[16].

Table 2. Membrane resistance and pure water permeability of membranes used.

Membrane	Pure water permeability (L/m ² -hr/kg _f /cm ²)	Membrane resistance, $R_m \times 10^6$ (/cm ²)
ASYPOR	735.11	4.897
XM300	328.50	10.959
YM100	210.77	17.080
PCTE100	7.43	484.522

3.3. 농도의 영향

XM300과 YM100 한외여과막에 대하여 O/W 에 멀전 농도의 변화에 따른 투과 유속의 변화를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 또한 ASYPOR 정밀여 과막을 사용하였을 때의 투과유속의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 정밀여과막인 ASYPOR막을 제외하면 오일 농도가 증가함에 따라 투과유속이 감소하는 형태를 나타내었다. 그러나 ASYPOR 정밀여과막의 경우에는 0.5 %에서 투과유속 이 급격히 감소한 후 1.0 %에서 약간 증가한 후 다시 감소하는 특이한 투과저동이 관찰되었다. Lipp 등[15] 이 제시한 이론에 의하면 이러한 현상은 O/W 에멀전 의 농도가 변화함에 따라 에멀전간에 작용하는 상호작 용력의 세기가 달라지게 되고 이에 따라서 에멀전의 크기가 변화하게 되며 어떤 특정 농도에서 에멀전의 크기가 분리막의 기공 크기와 유사하게 되는 경우 에 멀전 입자가 기공을 차폐시키거나 기공에 흡착되어 투 과 유속을 감소시키는 요소로 작용하기 때문이라고 생 각할 수 있다.

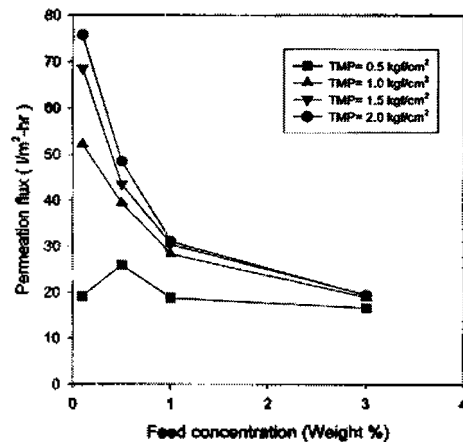


Fig. 3. Effect of emulsion concentration on permeation flux (XM300).

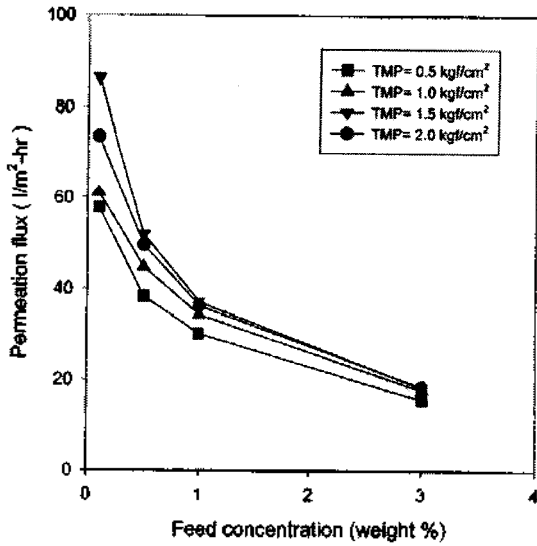


Fig. 4. Effect of emulsion concentration on permeation flux (YM100).

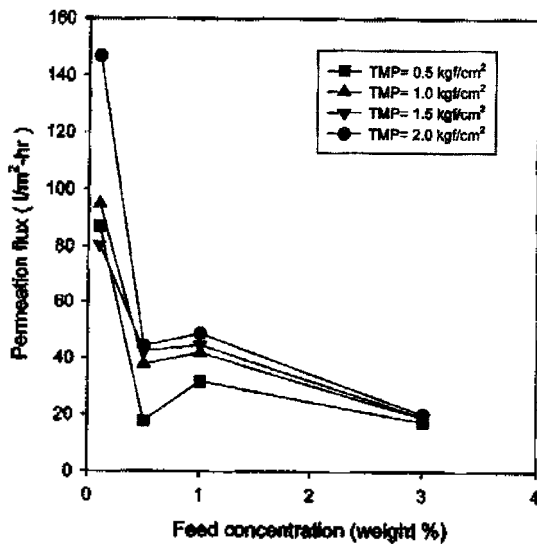


Fig. 5. Effect of emulsion concentration on permeation flux (ASYPOR).

Fig. 6은 XM300 및 YM100 한외여과막의 투과 유속을 film model[1]에 적용시키기 위하여 농도에 log를 취한 후 그린 것으로 다음의 식

$$J = k_s \ln \left(\frac{C_g}{C_b} \right) \quad (4)$$

으로부터 분리막 표면에 형성된 gel층의 농도를 구할 수 있다. 여기서 C_g 는 분리막 표면에 형성된 gel층의

농도이고, C_b 는 bulk 상태에서의 농도 즉 공급액의 농도를 나타내며, k_s 는 에멀전 입자의 물질전달계수를 나타낸다. Fig. 6에 나타낸 실험값의 외삽에 의한 투과유속이 $J \rightarrow 0$ 일 때 $C_b = C_g$ 이므로, 이로부터 gel층의 농도 C_g 를 구할 수 있다. 본 실험에서 얻은 gel층의 농도는 9~15% 정도 범위의 값을 보였으며 이 값은 기존의 문헌[17]에 나타난 값보다 적게 나타났다. 이는 gel층의 농도가 공급용액의 농도에 어느 정도 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다.

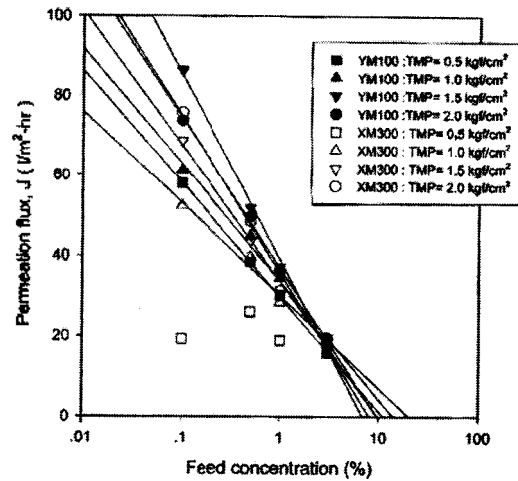


Fig. 6. Relation between permeation flux and emulsion concentration for YM100 and XM300 ultrafiltration membranes.

3.4. 운전 압력 효과

3.0%의 에멀전 농도에서 운전압력의 변화에 따른 각 분리막의 투과거동을 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 동일한 조건에서는 분리막의 기공 크기가 클수록 투과 유속이 크게 나타나게 된다. 순수의 투과유속 실험의 경우 비슷한 기공도를 갖는 PCTE100 정밀여과막을 제외한 모든 분리막중에서 기공이 가장 큰 ASYPOR 막이 가장 낮은 분리막 투과저항을 가지며 XM300, YM100의 순으로 분리막 저항이 높게 나타났다. 그러나 Fig. 7에서 알 수 있듯이 정밀여과막과 한외여과막의 투과유속의 차이가 별로 크지 않았으며 또한 분획분자량이 300,000인 XM300과 분획분자량이

100,000인 YM100이 거의 같은 투과유속을 나타내었다. 이는 분리막의 기공 분포, 친수성 또는 소수성에 기인하는 오일 입자와 분리막과의 상호작용력, 공급용액 내에 존재하는 계면활성제의 거동 등에 의해 투과유속이 큰 영향을 받기 때문인 것으로 설명할 수 있다 [16,18].

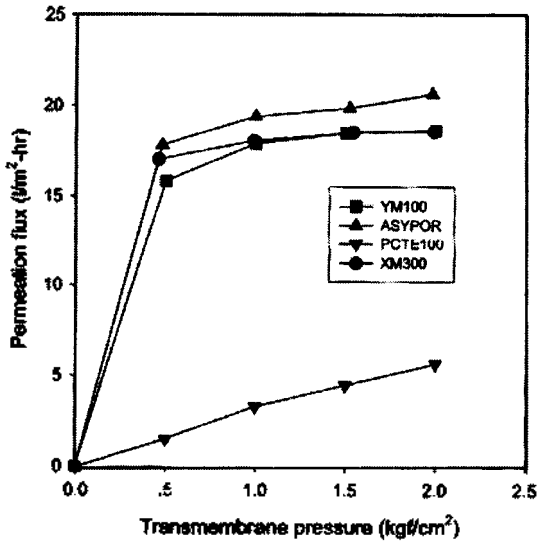


Fig. 7. Effect of transmembrane pressure on permeation flux of 3.0 wt. % feed emulsion.

3.5. 운전시간에 대한 투과거동

ASYPOR, XM300 및 YM100 분리막을 사용하여 1.0 % 농도의 O/W 에멀전을 투과시켰을 때 시간에 따른 투과유속의 변화를 각각 Fig. 8 (a), (b), (c)에 나타내었다. 이 그림들로부터 기공 크기가 클수록 투과유속의 감소가 현저하게 나타나며, 동일한 막의 경우에는 운전압력이 증가할수록 시간에 따른 투과유속의 감소가 증가함을 알 수 있었다. 세 종류의 막 모두 운전압력 0.5 kg/cm²에서는 투과유속의 감소가 거의 보이지 않거나 미미하게 나타났다. 이렇게 저압의 운전 조건에서 투과유속의 감소율이 낮게 나타나는 것은 O/W 에멀전의 막 근처에서의 농도 축적으로 인한 압밀화(compaction), 상전이(phase inversion) 및 cake층의 형성 등의 현상이 거의 일어나지 않기 때문인 것으로 볼 수 있다. 그러나 운전압력이 증가하면서 짧은 시간 내에 막표면에 축적된 에멀전에서는 응집, 압밀화 등에 의해 상전이가 발생하고 이로 인해 막표면에

서는 오일이 연속상으로 형성될 가능성이 높아지게 된다. 이러한 오일층이 투과유속을 압력에 상관없이 독립적으로 작용하게 하여 비슷한 값으로 투과유속이 수렴되는 현상을 일으키는 것으로 보인다.

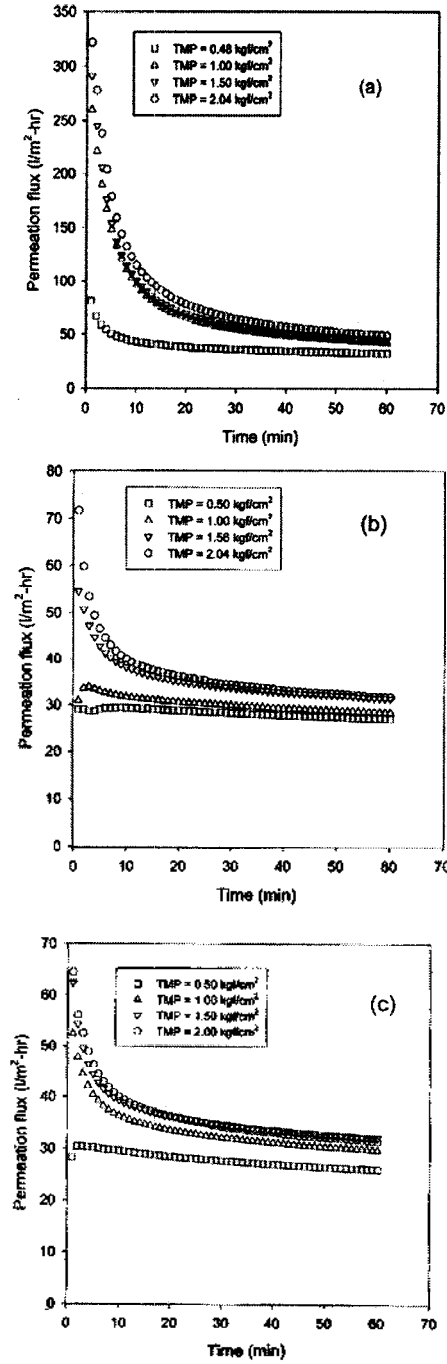


Fig. 8. Relation between permeation flux and filtration time for 1.0 wt % emulsion: (a) ASYPOR; (b) XM300; (c) YM100.

투과유속이 매우 낮은 소수성 분리막에서는 이와는 다른 투과거동이 관찰되었으며 이를 좀 더 자세히 검토하고자 PCTE100 분리막을 사용한 경우 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 % 농도의 에멀전의 시간에 따른 투과유속의 변화를 각각 Fig. 9 (a)-(d)에 나타내었다. 농도가 3 %로 높고 운전압력이 0.5 kg/cm²로 낮은 경우 실험 후 약 10분 후 처음으로 투과액을 측정할 수 있었으며 거의 모든 경우 XM300이나 ASYPOR 또는 YM100막과는 달리 최초 투과액을 발생시키기까지의 지연시간이 존재하였다. 또한 일반적으로 운전시간이 경과함에 따라 농도분극이나 막오염에 의해 투과유속이 감소하는데 반하여 Fig. 9에서는 시간이 경과함에 따라 오히려 투과유속이 증가하는 경향이 나타나고 있다. 이것은 분리막에 존재하는 기공이 단일 크기로 이루어지지 않고 분포를 가지므로 소수성이 큰 PCTE100 막의 경우에는 저압 하에서는 작은 기공으로의 투과가 발생하지 않고 압력이 증가함에 따라 이러한 작은 기공으로의 투과가 발생하게 되어 높은 운전압력에서는 높은 투과유속을 유지하게 되는 것이다. 또한 투과가 일어나지 않는 기공보다는 크기만 쉽게 투과가 일어나는 기공보다는 크기가 작은 기공에서는 먼저 공급 용액 내에 존재하는 자유 계면활성제(free surfactant) 분자들에 의해 소수성 기공이 친수화되고 그 후에 투과가 일어나는 것으로 볼 수 있다[12].

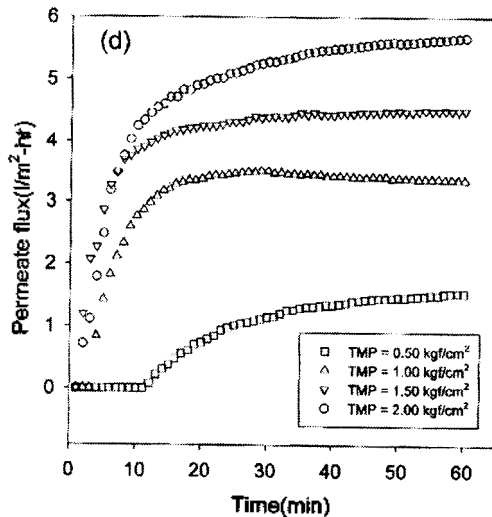
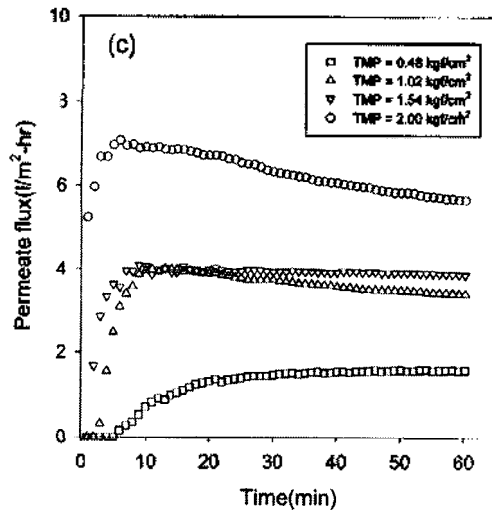
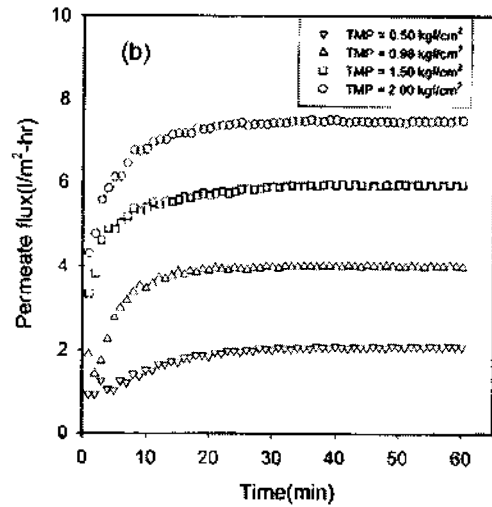
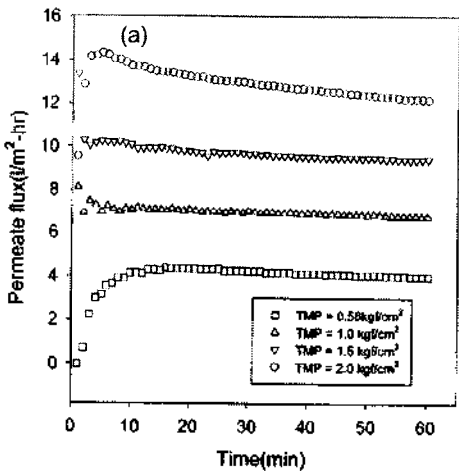


Fig. 9. Time-dependence of permeation flux with the different transmembrane pressures for PCTE100: (a) 0.1; (b) 0.5; (c) 1.0; (d) 3.0 wt. %.

3.6. 주사전자현미경 관찰(SEM)

Fig. 10.은 SEM을 이용하여 분리막 표면에 형성된 cake층을 관찰한 것으로 (a)는 ASYPOR 정밀여과막의 단면, (b)는 XM300 한외여과막의 단면, 그리고 (c)는 YM100 한외여과막의 표면을 관찰한 것이다. 이들 SEM사진으로부터 분리막의 표면에 매우 심한 cake층이 형성되어 있음을 알 수 있었다.

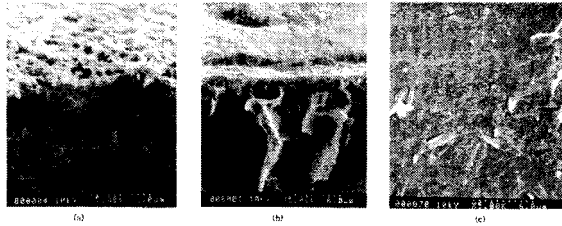


Fig. 10. Scanning electron micrographs of membranes used: (a) cross-section of ASYPOR membrane; (b) cross-section of XM300 membrane; (c) surface structure of YM100 membrane.

3.7. 투과 임계압력

분리막 cell내에서 교반하지 않고 Millipore사의 기공 크기가 0.2 μm인 친수화 polycarbonate 막(GTTP)을 사용하여 농도가 각각 300과 500 ppm인 에멀전의 투과거동을 1시간 간격으로 운전압력을 0.2, 0.5, 1.0, 1.35, 1.8, 2.2, 2.4, 2.7, 3.2, 3.8 및 4.0 kg/cm²으로 증가시켜 가면서 측정한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 처음 1시간의 저압력 영역에서는 투과유속의 급격한 감소가 발생하였으나 시간이 경과하면서 투과유속의 감소율이 줄어들었는데 이것은 막 표면에 형성되는 농도분극, cake층의 형성, 막오염 등의 영향으로 볼 수 있다. 그러나 150 ppm 농도의 경우 2.2 kg/cm²의 압력에서 시간이 경과함에 따라 투과유속이 증가하다가 2.4 kg/cm²의 압력에서 급격히 증가하는 경향이 나타났다. 이 압력에서 얻어진 투과수에서는 부상하는 기름이 발견되었는데 이는 기름 입자가 투과압력에 더 이상 저항하지 못하고 변형을 일으키거나 깨어져서 분리막을 투과하기 때문이다[12]. Nazzal 등[13]과 정 등[14]은 투과유속이 급격하게 증가하는 이 압력을 투과 임계압력으로 정의하였다. 본 실험에서 500 ppm 에멀전 농도의 경우 투과임계압력은 3.8 kg/cm² 또는 4.0

kg/cm²의 값을 가지며 이는 150 ppm 농도의 경우와는 다른 양상을 보여주고 있다.

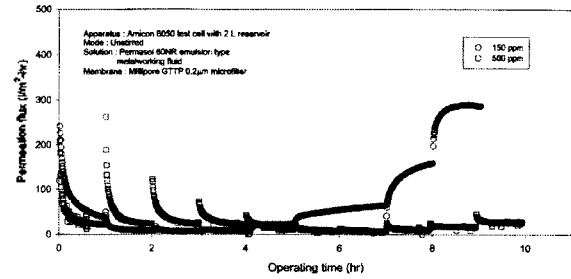


Fig. 11. Effect of transmembrane pressure on the permeation flux of 150 and 500 ppm emulsions for GTTP.

4. 결 론

본 연구에서는 여러 종류의 고분자 분리막을 사용하여 운전조건을 변화시켜 가면서 안정화된 기름/물에멀전의 분리막 투과거동을 실험적으로 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 한외여과막의 경우 투과거동이 공급액의 농도가 증가함에 따라 투과유속이 log 값으로 감소하는 film model을 따랐으나, ASYPOR 정밀여과막의 경우에는 film model에서 벗어난 투과거동이 관찰되었다. 실험에 사용된 모든 막의 경우에서 투과유속에 대한 운전압력의 효과는 크게 나타나지 않았다. 낮은 운전압력에서는 투과 초기 및 후기에서의 투과유속 감소율이 적은 반면 높은 압력에서는 초기 투과유속은 매우 컸으나 시간에 따른 투과유속의 감소율이 매우 커서 투과 후기에는 모두 비슷한 투과유속을 갖게된다는 사실이 관찰되었다. 소수성이 큰 polycarbonate 막의 경우 일반적인 경우와는 달리 운전시간이 증가함에 따라 투과유속이 증가하는 경향을 나타내었는데 이것은 초기 막 젖음 현상과 기공 분포와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 교반하지 않은 cell에서의 임계투과압력은 150 ppm 농도의 에멀전의 경우 약 2.2 kg/cm²의 압력에서 관찰되었으나 500 ppm 농도의 경우에는 3.8 kg/cm²의 압력에서 투과유속의 증가가 나타났다.

감 사

본 연구는 1999년도 한국과학재단 지역협력연구센터(환경청정기술연구센터, 수원대학교)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Cheryan, M. : "Ultrafiltration Handbook," Technomic Publishing Company, Lancaster, pp.250-256(1986).
2. Mueller, J., Cen, Y., and Davis, R. H. : "Crossflow microfiltration of oily water," J. Membrane Sci., 129, pp.221-235(1997).
3. Vigo, F., Uliana, C., and Lupino, P. : "The performance of a rotating module in oily emulsions ultrafiltration," Sep. Sci. Technol., 20, pp.213-230(1985).
4. 박진용, 박사학위논문 : "회전막 여과기를 사용한 살리카 슬러리의 동역학적 분리에 대한 연구," 서울대학교(1992).
5. Howes, T. and Rudman, M. : "Flow and axial dispersion simulation for traveling axisymmetric Taylor vortices," AIChE J., 44, pp.255-262(1998).
6. Moulin, P., Rouch, J. C., Serra, C., Clifton, M. J., and Aptel, P. : "Mass transfer improvement by secondary flows : Dean vortices in coiled tubular membranes," J. Membrane Sci., 114, pp.235-244(1996).
7. Mallubhotla, H., Hoffmann, S., Schmidt, M., Vente, J., and Belfort, G. : "Flux enhancement during dean vortex tubular membrane nanofiltration. 10. Design, construction, and system characterization," J. Membrane Sci., 141, pp.183-195(1998).
8. Redkar, S., Kuberkar, V., and Davis, R. H. : "Modeling of concentration polarization and depolarization with high-frequency backpulsing," J. Membrane Sci., 124, pp.229-242(1996).
9. Ghosh, R., Li, Q., and Cui, Z. : "Fractionation of BSA and lysozyme using ultrafiltration : Effect of gas sparging," AIChE J., 44, pp.61-67(1998).
10. Kuruzovich, J. N. and Piergiovanni, P. R. : "Yeast cell microfiltration : optimization of backwashing for delicate membranes," J. Membrane Sci., 112, pp.241-247(1996).
11. Matsumoto, K., Kawahara, M., and Ohya, H. : "Cross-flow filtration of yeast by microporous ceramic membrane with backwashing," J. Ferment. Technol., 66, pp.199-205(1988).
12. Hlavacek, M. : "Break-up oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane," J. Membrane Sci., 102, pp.1-7(1995).
13. Nazzari, F. F. and Wiesner, M. R. : "Microfiltration of oil-in-water emulsions," Wat. Environm. Res., 68, pp.1187-1191(1996).
14. 정건용, 김재진, 김규진, Fane, A. G. : "에멀전형 오일 수용액에 관한 정밀여과 특성," 엠브레인, 8, pp.203-209(1998).
15. Lipp, P., Lee, C. H., Fane, A. G., and Fell, C. J. D. : "A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions," J. Membrane Sci., 36, pp.161-177(1988).
16. Kobayashi, T., Nagai, T., Ono, M., and Fujii, N. : "Charged membranes for ultrafiltration treatment of synthetic waste water containing peptone," J. Chem. Tech. Biotechnol., 65, pp.49-55(1996).
17. Lee, S., Aurelle, Y., and Roques, H. : "Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil," J. Membrane Sci., 19 pp.23-38(1984).
18. Musale, D. A. and Kulkarni, S. S. : "Effect of membrane-solute interactions on ultrafiltration performance," Rev. Macromol. Chem. Phys., C38, pp.615-636(1998).