

## 오일 에멀전을 함유한 수용액의 와류흐름 정밀여과 특성에 대한 연구

김종표, 민병렬, 김재진\*

연세대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 분리막연구실\*

### A Study of Vortex Flow Microfiltration Performance of Oil-in-Water Emulsion

Jong-Pyo Kim, Byoung-Ryul Min, Jae-Jin Kim\*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Membrane  
Technology Laboratory, KIST\*

#### 1. 서론

오일 에멀전을 함유하는 수용액(O/W 에멀전)은 대개 다량의 계면활성제를 포함하고 있으므로 매우 안정한 상태로 존재한다. 이들 O/W 에멀전은 산업적 혹은 환경공학적 이유에서 분리, 농축의 필요성이 제기되며 이를 위한 많은 방법들이 연구되어 왔는데 최근에는 분리막을 이용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

M. Hlavacek[1]는 정밀여과막을 O/W 에멀전 분리에 이용하였다. 여기서 정밀여과막은 여과매체가 아닌 에멀전을 깨뜨려 기름을 응집시키는 응집매체로 이용되었다. Madi와 Skold[2,3]는 오염된 세 개의 서로 다른 형태의 수용성 합성 연마유로부터 정밀여과 및 한외여과로 오염물과 미생물을 제거하여 연마유를 재사용할 수 있다고 하였다.

그러나 O/W 에멀전을 처리하기 위한 분리막 공정을 응용함에 있어서 가장 심각한 문제 중의 하나가 분리막 표면에 형성되는 케일층과 분리막 표면 근처에 형성되는 농도분극 및 분리막 전 영역에 걸쳐 발생하는 막오염으로 인한 투과유속의 감소이다. 분리막 공정에서 이러한 막오염이나 농도 분극 현상을 규명하고 이를 해결하는 것은 매우 중요하므로 많은 연구자들이 이를 제거 또는 감소시킬 수 있는 다양한 방법을 연구하고 있다. 분리막 표면과 벌크 사이의 농도 분극을 감소시키는 방법으로 paddle, static mixer를 삽입하거나 공기나 순수 혹은 투과수를 이용한 역세정, 또는 기계적으로 세척하는 물리적 방법, 고분자 개질이나 코팅, 플라즈마 처리에 의한 분리막 표면 특성을 변화시키거나 첨가제의 도입에 의한 화학적

방법, 그리고 Taylor 와류, Dean 와류 등 불안정 흐름 등을 이용하거나 공기 주입, 대류 촉진체의 삽입에 의해 난류를 유도하는 수력학적 방법 등이 있다[4-12]. Takadono 등[13]은 전분 공장에서 폐 감자 즙을 여과할 때 스펀지 볼을 사용한 세정 장치를 적용함으로써 투과유속이 상당히 개선되었다고 보고하였다. Lowe와 Durkee[14]는 역삼투막으로 오렌지 주스를 농축하면서 직경이 4 mm인 강체 구를 분리막 모듈에 주입하여 강체 구의 요동에 따른 효과를 실험하였으며 그 결과 300%까지 투과유속 증가가 있었다고 보고하였다. 또한 Cui와 Wright[15]는 십자흐름 한외여과막 모듈에 공급액과 함께 기체를 주입하여 기포에 의한 분리막 표면에서의 농도분극을 제거하려고 시도하였다. 이들은 실험용액으로 dextran을 사용하였으며 이 dextran 분리시 320%의 투과유속의 증가가 있었다고 보고하였다. 다양하고 보다 상세한 저오염 분리막 모듈에 대한 설명이 Belfort[16]의 논문에서 실려 있다.

O/W 에멀전의 분리막 공정을 이용한 처리에 있어서 운전압력이 증가하고 여과 공정이 진행됨에 따라 O/W 에멀전은 분리막 표면에서 일반적인 입자와는 다른 특이 거동을 나타내며 또한 막오염과 농도분극에 의한 투과유속의 저하에 직면한다. 본 연구에서는 먼저 기존의 많은 연구자들에 의해 논의되고 있는 O/W 에멀전의 투과임계압력의 존재를 확인하고 이의 보완적인 개념을 도입하고자 하였으며 이의 결과를 토대로 농도분극과 막오염을 감소시킬 수 있는 와류유입흐름에 기초한 분리막 모듈을 설계하여 적용하고자 하였다. 이러한 와류유입흐름은 저오염 분리막 모듈의 한 형태로서 관형막의 내부에 장착된 대류 촉진체를 회전시키기 위해 민 등[17]이 관형막 분리막 모듈에 적용하였다. 본 연구에서는 새롭게 판틀형 분리막 모듈로 확대하여 적용[18]하였으며 관형 분리막 모듈과 달리, 본 연구의 판틀형 와류흐름 분리막 모듈에서는 와류유입흐름으로 발생하는 분리막 표면에서의 원심력과 이로 인한 2차 흐름들을 막오염과 농도분극을 감소시키거나 제거하는데 직접적으로 이용하는데 있다.

## 2. 이론

O/W 에멀전의 투과특성에 대한 가장 일반적인 논의는 임계압력 (critical pressure,  $P_c$ )의 도입이다. 일반적으로 입자가 단단할 경우 그 자신보다 작은 기공을 통과할 수는 없다. 그러나 이런 입자가 변형성을 가질 경우 입자에 작용하는 힘이 표면장력을 극복하면 자신보다 작은 기공을 투과하게 된다[14,19]. 주어진 형태의 입자 상태로 분리막에서 배제될 수 있는 최대 여과 압력은 모세관 압력에 대한 Young-Laplace 식으로부터 유도

할 수 있다. 분리막의 기공을 끝은 원통의 모세관으로 가정하면(Fig. 2.1),

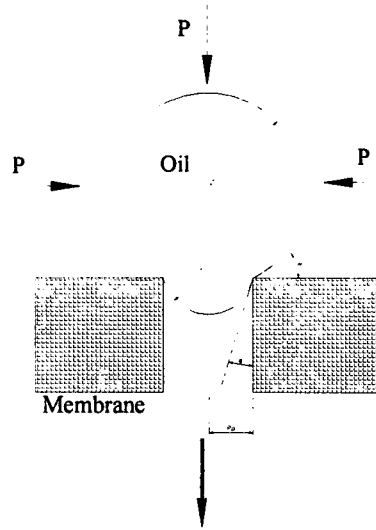


Figure 2.1. Passage of an oil drop through a membrane pore[20-22].

임계압력은 다음과 같은 식으로 표현된다[20-22].

$$P_c = \left( \frac{2\gamma_{o/w}}{r^*} \right) - \left( \frac{2\gamma_{o/w}}{R^*} \right) \quad (2.1)$$

여기서  $\gamma_{o/w}$ 는 오일 입자와 물 사이의 계면 장력이고,  $R^*$ 는 모세관 바깥쪽에 존재하는 입자의 굴곡율에 해당하는 부분의 반경을 의미하며,  $r^*$ 는 모세관 안쪽으로 침투한 부분의 굴곡율에 대한 반경으로 다음의 식

$$r^* = - \frac{r}{\cos \theta} \quad (2.2)$$

로 나타낼 수 있고, 여기서  $\theta$ 는 오일 입자의 접촉각,  $r$ 은 오일 입자의 반경이다.  $R^*$ 은 쉽게 측정할 수 없으므로 Nazzal[21]은  $R^*$ 을 오일 입자의 부피 관계로부터 계산했다.

오일 입자의 부피,  $V_{drop}$ 는

$$V_{drop} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (2.3)$$

이고, 모세관 내에 존재하는 오일 입자의 부피,  $V_{inside}$  는

$$V_{inside} = \int_{(r^*{}^2 - r_p^2)^{1/2}}^{r^*} \pi(r^*{}^2 - y^2) dy = \pi r_p^3 \left[ \frac{2 - \sin \theta + \sin^3 \theta}{3 \cos^3 \theta} \right] \quad (2.4)$$

이다. 그리고 모세관 밖에 존재하는 입자의 부피,  $V_{outside}$  는

$$V_{outside} = \int_{-R^*}^{R^* \cos \theta} \pi(R^*{}^2 - y^2) dy = \frac{\pi}{3} R^*{}^3 (2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta) \quad (2.5)$$

식 (2.3), (2.4) 및 (2.5)로부터

$$R^* = \frac{r_p}{\cos \theta} \left[ \frac{4 \frac{r^3}{r_p^3} \cos^3 \theta - (2 - \sin \theta + \sin^3 \theta)}{2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

식(2.2)와 (2.6)을 식(2.1)에 대입하면,

$$P_c = 2\gamma_{o/w} \frac{\cos \theta}{r_p} \left[ 1 - \left( \frac{2 + 3 \cos \theta - \cos^3 \theta}{4 \left( \frac{r}{r_p} \right)^3 \cos^3 \theta - (2 - \sin \theta + \sin^3 \theta)} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.7)$$

이 식에 의하면, 임계 압력은 계면장력과 접촉각을 결정하는 분리막의 소재, 기공 크기 및 입자 크기의 함수임을 알 수 있다. 식 (2.7)은 O/W 에 멀전이나 변형성 입자를 분리막을 이용하여 처리하고자 할 때 가할 수 있는 최대 압력이 주어짐을 의미하며, 이 압력을 초과할 경우 변형성 입자는 분리막 기공을 통과하게 된다. 식 (2.7)을 바탕으로 Nazzal[56]은  $\gamma_{o/w} = 52 \text{ dyne/cm}$ 으로 가정하고 오일 입자의 크기를 각각 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 및 1.8  $\mu\text{m}$  로 두고 분리막 기공 크기에 따른 임계 압력을 계산하였으며  $\Delta P/P_c = 1$  정도에서 농도분극이나 막오염에 의한 저항이 없다면 대부분의 오일 입자가 투과할 것이라고 보고하였다. Cumming 등[22]은 표면장력

계를 이용하여 실험에 사용한 kerosene/PVA/물 사이의 계면장력을 측정하고 접촉각을 0° 로 가정하고 2, 5, 8, 및 10  $\mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 분리막에 대한 임계압력을 실험적으로 구하고 이를 식(2.7)의 계산 결과와 비교하였다.

### 3. 실험

#### 3.1. 실험재료

O/W 에멀전의 정밀여과 특성을 고찰하기 위한 실험에 사용된 분리막을 Table 3.1에 나타내었다. Table 3.1에 나타낸 분리막의 특성은 분리막의

Table 3.1. Membrane physical properties determined by manufacturers.

Membrane	Material	Wettability	Mean pore size ( $\mu\text{m}$ )	Water flowrate <sup>e</sup>
GVWP <sup>a</sup>	PVDF <sup>c</sup>	Hydrophilic	0.22	6.9
GVHP <sup>a</sup>	PVDF	Hydrophobic	0.22	15
HVLP <sup>a</sup>	PVDF	Hydrophilic	0.45	29
HVHP <sup>a</sup>	PVDF	Hydrophobic	0.45	29
VCTP <sup>b</sup>	PC-PVP <sup>d</sup>	Hydrophilic	0.1	1.5
GTTP <sup>b</sup>	PC-PVP	Hydrophilic	0.22	7
HTBP <sup>b</sup>	PC-PVP	Hydrophilic	0.4	70
DTTP <sup>b</sup>	PC-PVP	Hydrophilic	0.6	115
ATTP <sup>b</sup>	PC-PVP	Hydrophilic	0.8	215
RTTP <sup>b</sup>	PC-PVP	Hydrophilic	1.2	250
Supor100 <sup>a</sup>	PES	Hydrophilic	0.1	
Biodyne <sup>a</sup>	Nyon 6,6	Amphoteric	0.2	

a: Phase-inversion method; b: Track-etched method; c: Polyvinylidene fluoride; d: Polycarbonate (wetting agent: polyvinylpyrrolidone); e: Flow rates listed are base on measurements with clean water and represent initial flow rates for a liquid of 1cp viscosity at the start of filtration. Water flow rates are ml/min · cm<sup>2</sup>, at 20 °C with a differential pressure of 0.7 bar. Flowrates for hydrophobic membranes are based on methanol instead of water.

공급사인 Millipore Laboratory Catalogue[23], Pall Gelman Science[24] 및 각종 문헌들을 참고하였다.

본 실험에서 에멀전형 금속 절삭유로서 (주)한국 하우톤에서 생산되는 Permasol 60N을 사용하였다. Permasol 60N의 경우 광유가 60 - 70%, 계면활성제가 20 - 30 % 함유되어 있으며 첨가제는 10% 정도 포함되어 있다. 금속이나 비철금속의 절삭용으로 사용되는 Permasol 60N은 일반적인 경우 약 10 -30%로 희석하여 사용하며 희석시 불투명의 우윳빛을 나타낸다. 본 연구에서는 분리막 투과 특성을 이해하기 위하여 주로 3%로 희석하여 사용하였으며 3% 희석시 평균 입자 크기는 122 nm이었다. 평균 입자 크기 및 입도 분포는 입도 분석기(Photal PAR-III, Oktuka, Japan)를 사용하여 측정하였다.

### 3.2. 실험 장치

O/W 에멀전의 정밀여과 특성을 고찰하기 위한 실험 장치는 반회분식(semi-batch system)으로, 분리막 모듈은 Amicon 8050을 사용하였다. 분리막 모듈로 순수공급탱크와 O/W 에멀전 공급탱크가 3-way 밸브로 연결되어 있어서 순수와 에멀전을 손쉽게 분리막 모듈로 이송되도록 설계하였다. 공급용액은 공급탱크에 연결된 압력 용기의 공기압을 이용하였다. 공급탱크에 압력 센서를 설치하여 분리막에서 투과압력을 측정하였다.

유체의 유동 특성을 분석하기 위해 실험의 전 과정은 비디오로 녹화되었으며 또한 중요한 순간의 경우 디지털 카메라로 촬영되었다. 유체의 회전 유동을 시각적으로 확인하기 위하여 흑색 잉크를 추적자(tracer)로 사용하였다. 와류흐름 분리막 장치의 압력 손실을 측정하기 위하여 사염화탄소(CCl<sub>4</sub>, tetrachloromethane, density=1.59 kg/L, HPLC reagent, J. T. Baker, USA) 가 충전된 마노미터를 사용하였다.

본 연구에서 개발한 와류흐름 분리막 모듈의 성능을 평가하기 위하여 먼저 십자흐름 분리막 모듈을 제작하고 분리막 투과 실험을 수행하였다. 실험에서 제작한 십자흐름 분리막 모듈은 유로의 길이 274 mm, 유로의 폭 30 mm, 유로의 높이가 3 mm 이고 이 때 유효 막면적이 50.8 cm<sup>2</sup>가 되도록 제작하였다.

와류흐름 분리막 모듈의 실제 모습을 Fig. 3.1에 나타내었다. 분리막 모듈의 부피는 423.3 cm<sup>3</sup>, 분리막이 장착 가능한 모듈의 유효 직경은 70mm, 그리고 유효 막면적은 38.5 cm<sup>2</sup> 이다. 공급용액은 분리막 모듈로 접선을 이루며 서로 맞은편에서 유입되어 모듈 내에서 유체가 회전할 수 있도록 하였다. 이렇게 유입된 공급액은 상부 중심부로 배출되고 분리막을 투과한 투과수는 모듈의 하부 중심부로 배출되도록 하였다. 분리막은 투과압력과 강체 구의 요동에 의한 손상을 방지하기 위하여 부직포를 분리막이 양단

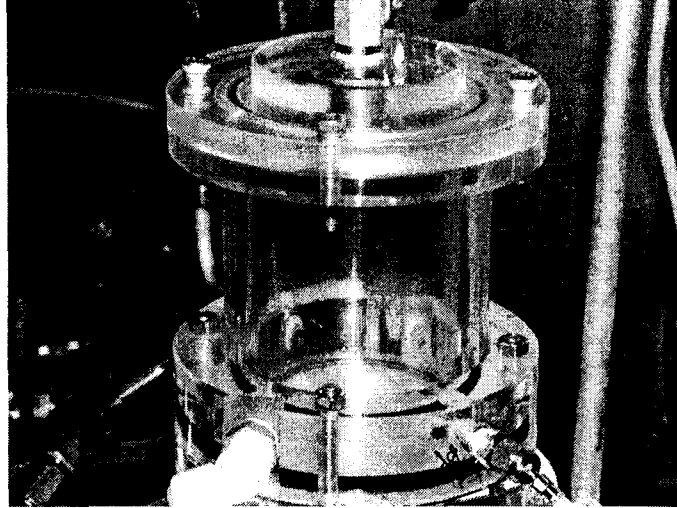


Figure 3.1. Photograph of a vortex flow filtration membrane module.

면에 설치하였다. 본 연구에 사용된 강체 구는 직경이 4 mm이고 개당 평균 무게는 0.08g 으로서 평균 밀도가  $2.39 \text{ g/cm}^3$ 가 되었다. 강체 구의 유출을 방지하기 위하여 강체 구 차단망을 스테인리스스틸 망을 이용하여 설치하였다.

#### 4. 결과 및 토론

본 연구에서는 O/W 에멀전의 정밀여과 특성을 실험적으로 고찰하고, 임계압력에 근거한 해석과 이의 한계를 극복하는 수정된 해석을 하였다. 또한 O/W 에멀전을 분리할 수 있는 저오염 분리막 공정으로서 유체의 불안정성과 난류 촉진체로서 유리구를 삽입하는 형태의 새로운 분리막 모듈을 개발하고 이의 성능을 분석하였으며, 실험의 결과로부터 다음의 결론에 도달하였다.

먼저,  $0.22\mu\text{m}$ 과  $0.45\mu\text{m}$ 의 기공 크기를 갖는 친수성 및 소수성 분리막에서 O/W 에멀전의 흡착특성을 고찰한 결과, 기공 크기에 관계없이 친수성 분리막의 경우 O/W 에멀전의 흡착 효과는 거의 발생하지 않았다. 그러나 소수성 분리막의 경우 O/W 에멀전의 흡착 효과가 매우 크게 나타났다. 특히  $0.45\mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 분리막에 비해  $0.22\mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 분리막에서 더 큰 효과가 나타났다.

다음으로 곧은 원통형 기공을 갖는 분리막에서 O/W 에멀전의 분리막 투과 영역은 세 부분으로 나눌 수 있다. 먼저 저압 영역의 경우, 일반적인

비변형성 입자의 분리막 투과거동을 따른다. 이 경우 분리막의 표면에 축적되는 O/W 에멀전이 상전이가 일어나지 않을 정도의 충전밀도를 가져야 하므로 매우 낮은 운전압력 범위가 되었다. 두 번째, 중간압력 범위로서, 분리막 표면에 축적되는 O/W 에멀전의 충전밀도가 상전이를 일으킬 만큼 충분한 충전밀도를 갖게 되도록 하는 압력이다. 이 압력으로 인해 분리막 표면에 축적된 O/W 에멀전은 상전이를 일으켜서 W/O 에멀전을 갖는 오일막을 분리막 표면에 형성한다. 마지막 단계는 임계압력 이상의 단계로서 이 단계에서는 분리막 표면에 형성된 오일막이 높은 운전 압력으로 파괴되어 분리막을 투과하여 부상유가 되고 공급용액 중의 O/W 에멀전도 좁은 분리막 기공을 투과하여 분리막은 그 기능을 상실하는 단계이다.

세번째로 와류흐름 분리막 모듈에서 유체의 유동 특성을 실험적으로 관측하였다. 분리막 모듈에서 유체의 회전 흐름에 의한 압력 구배를 구하였다. 또한 모듈 내에서 유체의 유동은 2차 흐름을 갖는 등 복잡성을 가졌으나 거시적으로 분리막 표면에서의 유체의 흐름선을 작성할 수 있었다. 본 와류흐름 분리막 공정을 응용할 경우 고려 해야될 중요한 요인 중의 하나로서 유리구의 최소유동화 속도가 있는데 이를 대략적으로 구하고 효과적인 공정 운영을 위한 최소 공급유량을 결정할 수 있는 방법을 제시하였다.

네번째로 와류 흐름 분리막 모듈의 성능을 분석하기 위해 먼저, 십자흐름 여과 분리막 모듈과 성능 비교를 하였으며 그 결과 배제율의 감소 없이 투과유속은 50% 이상의 증가가 있었다. 또한 와류흐름 분리막 모듈의 성능을 극대화하기 위하여 유리구를 삽입하였으며, 모듈의 성능에 영향을 미치는 각속도, 운전압력, 공급액의 농도 및 유리구의 양에 따른 실험을 수행하였다. 유리구를 삽입했을 때 에멀전의 농도 500 ppm에서, 각속도를 2200 rpm에서 7200 rpm으로 증가시킬 경우, 배제율의 감소 없이 112%의 투과유속의 증가가 있었으나 유리구를 삽입하지 않을 경우에는 80% 정도의 투과유속 상승이 있었다. 운전압력을 증가시킬 경우에도 유리구를 삽입하면 그렇지 않은 경우보다 투과유속의 상승이 컸으며, 공급 용액의 농도를 5000 ppm으로 증가시킬 경우에는 투과유속의 증가가 2 배 이상 되었다. 그러나 삽입하는 유리구의 부피분율은 제한을 받았으며 본 연구결과 직경 4 mm인 유리구는 0.119의 부피분율에서 최대 투과유속 증가를 보였다.

## 5. 참고문헌

- [1] M. Hlavacek, *J. Membr. Sci.*, **102**, 1 (1995)
- [2] S. M. Mahdi and R. O. Skold, *Tribol. Inter.*, **24**, 389 (1991).
- [3] S. M. Mahdi and R. O. Skold, *Lub. Eng.*, **47**(8), 686 (1990).



- [4] M. Balakrishnan and G. P. Agarwal, *J. Membr. Sci.*, **112**, 47 (1996).
- [5] S. Najarian and B. J. Bellhouse, *J. Membr. Sci.*, **114**, 245 (1996).
- [6] R. Ghosh, Q. Li, and Z. Cui, *AIChE J.*, **44**, 61 (1998).
- [7] A. Maartens, P. Swart, and P. Jacobs, *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 137 (2000).
- [8] 김종표, “정밀여과 관형막에서 역세척 및 자회전 난류 촉진체의 효과에 관한 연구”, 석사학위 논문, 연세대학교, 1997.
- [9] T. Kobayashi, T. Nagai, M. Ono, and N. Fujii, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **65**, 49 (1996).
- [10] P. Srijaroonrat, E. Julien, and Y. Aurelle, *J. Membr. Sci.*, **159**, 11 (1999).
- [11] B. J. Bellhouse, G. Costigan, K. Abhinava, and A. Merry, *Sep. and Purification Techn.* **22-23**, 89 (2001).
- [12] D. E. Hadzismajlovic and C. D. Bertram, *J. Membr. Sci.*, **163**, 123 (1999).
- [13] S. Takadono, H. Iwahori, T. Yabushita, and Y. Imamura, *Desalination*, **49**, 347 (1984).
- [14] E. Lowee and E. L. Durkee, *J. Food Sci.*, **36**, 31 (1971)
- [15] Z. F. Cui and K. I. T. Wright, *J. Membr. Sci.*, **117**, 109 (1996).
- [16] G. Belfort, *J. Membr. Sci.*, **40**, 123 (1989).
- [17] 민병렬, 정건용, 김종표, “프로펠러가 부착된 자체 회전봉 삽입식 관형 분리막 모듈”, 한국특허 349,317.
- [18] 김재진, 김종표, “내마모성 구 삽입식 와류를 이용한 판틀형 분리막 모듈 시스템”, 한국특허 346,018.
- [19] Y. Kawashima, T. Hino, H. Takeuchi, T. Niwa and K. Horibe, *J. Colloid Interface Sci.*, **145**, 512 (1991).
- [20] J. Mallevialle, P. E. Odendaal, and M. R. Wiesner, “Water treatment membrane processes”, McGraw-Hill, N.Y., 1996.
- [21] F. F. Nazzal and M. R. Weisner, *Water Environ. Res.*, **68**, 1187 (1996).
- [22] I. W. Cumming, R. G. Holdich, and I. D. Smith, *J. Membr. Sci.*, **169**, 147 (2000).
- [23] Millipore, Millipore Lab. Catal. 1999/2000, CA099EN00, 1999.
- [24] Pall Gelman Lab., “The filter book—the ultimate laboratory filtration and separations reference”, PN33171, 1999.