

TiO₂ 정밀여과막의 제조 및 특성

한상욱 · 최세영 · 현상훈 · 조철구* · 강한규*

연세대학교 세라믹공학과

*유동기업(주) 부설연구소

(1996년 3월 27일 접수)

Preparation and Characterization of TiO₂ Membranes for Microfiltration

Sang-Wook Han, Se-Young Choi, Sang-Hoon Hyun, Choel-Goo Jo* and Han-Gyu Kang*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

*Yoo Dong Enterprise Co. Ltd.

(Received March 27, 1996)

요 약

튜브형 α -알루미나 담체 내부 표면에 슬러리 코팅으로 TiO₂ 정밀여과막을 제조하였다. 튜브형의 알루미나 담체의 내부 표면에 TiO₂ 슬립을 흘러주어 코팅한 후, 925°C에서 2시간 동안 열처리 하여, 두께가 약 10 μm 정도인 균일한 정밀여과막을 얻을 수 있었다. 서로 다른 두 원료분말로 제조한 TiO₂ 정밀여과막의 평균기공크기는 0.09, 0.15 μm 이었고, 상온 및 1 bar에서 순수의 투과량은 900~1,200 $\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 이었다. 오일 함유 폐수 처리용 정밀여과막으로서의 응용 가능성 여부를 알아보기 위해, kerosene/water 에멀전액의 분리효율 및 투과량을 측정하였다. 조업 압력이 3 kg/cm^2 이고, 유량이 600 ml/min 일 때, 60분 후 투과량은 50~100 $\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$, 분리효율은 약 97% 이상을 나타내었다. 사용된 정밀여과막의 오염을 600°C에서 2시간 열처리하여 제거한 후 분리효율 및 투과량은 사용전과 거의 같았고 따라서 재열처리 후 반복 사용이 가능함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

TiO₂ membranes for microfiltration were prepared on α -alumina support tube by slurry coating. The coating layer was obtained by flowing TiO₂ slip on the inner surface of the alumina support. TiO₂ membranes were heat-treated at 925°C for 2 hrs. The thickness of the unsupported membrane was about 10 μm . The mean pore diameter of the membranes were 0.09 and 0.15 μm respectively and the pure water flux was 900~1,200 $\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ at room temperature and 1 bar. For a possible application of oily wastewater treatment, an kerosene/water emulsion was separated in terms of flux and removal efficiency. In 60 min of operating time, the flux of TiO₂ membranes was 50~100 $\text{l}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ and removal efficiency was over 97% at 3 kg/cm^2 of operating pressure, and 600 ml/min of flow rate. TiO₂ membranes could be recycled by reheat treatments at 600°C for 2 hrs.

Key words: TiO₂ membrane, Microfiltration, Slurry coating, Wastewater treatment

1. 서 론

압력차를 구동력으로 하는 막분리 공정은 적절한 기공크기로 서로 다른 크기의 입자나 용액중의 용질들을 분리해 내는 과정이며, 정밀여과(microfiltration, MF), 한외여과(ultrafiltration, UF), 역삼투(reverse osmosis, RO) 등으로 분류된다^{1,2)}. 이러한 막분리 공정은 종래의 추출이나 증류와 같은 분리 공정에 비해 에너지 소모가 적고 분리 공정이 단순하면서도 높은 분리효율을 얻을

수 있다. 따라서 화학 제약 및 식품공업에서의 분리 및 정제, 해수의 담수화, 초순수의 제조 및 폐수 처리에서와 같은 액상 분리 공정 뿐만 아니라 촉매기상반응, 농축 산소의 제조, 배기가스의 정회 그리고 기타 가스의 분리 공정에 이르기까지 광범위하게 이용될 수 있다¹⁻³⁾.

정밀여과막은 0.1~15 μm 의 기공크기를 가지고 있어 microorganism이나 microparticle의 분리 및 회수에 이용되며, 그 주요 응용 분야는 Table 1과 같다. 상용 정밀여과막은 초기에는 주로 cellulose nitrate가 사용되었

Table 1. Application Areas of Microfiltration¹⁾.

Industry	Application
Fermentation	Sterilization and removal of microparticles in liquid or gas
Medical	Transfusion filter set; hemocyte/serum separation; purification of surgical water
Electronic	Removal of microparticles from ultrapure water; purification of chemicals and solvents
Food and beverage	Purification of edible oils, beverage, draft beer and draft wine
Others	Removal of microparticles from solvents and oils; water purifier for home use; purification of condensed water at nuclear plants

으나, 최근에 들어서 cellulose acetate, polysulfone, polyethersulfones, polyvinylchloride, polyvinylidene fluoride 등이 사용되고 있다²⁾.

유기막은 일반적으로 사용 최고 온도가 200°C 정도이므로, 고온에서 사용할 경우 막의 미세구조가 파괴되는 단점이 있으며, 또한 화학적 안정성이 낮고, 막의 기계적 강도가 떨어져 미세구조의 파괴 및 변형이 일어나기 쉽다. 반면에 세라믹 막은 1000°C까지의 매우 넓은 사용 온도 범위를 가지고 있으며, 물 이외의 유기 용매나 산·알칼리 용액에 고온에서 장시간 노출시켜도 막이 침식되거나 부식되지 않으며, 열처리에 의한 살균이 가능하고, 유기막보다 유리한 형상과 배열성(configuration), 일정한 투과율과 분리 효율의 유지 등의 장점이 있다¹⁻⁵⁾.

Metal-working lubricants, metal-finishing bath wastes, mechanical oil-water emulsion 등과 같은 공업 폐수들은 보통 0.1 μm 이하의 크기를 가지는 oil/water 에멀전이 약 2wt% 포함되어 있으며, oil의 함량이 30 wt% 이상이 되도록 농축시킨다면, 재사용이 가능하게 된다. 현재까지 문헌에 보고된 바에 의하면, 한외여과막으로는 보통 100%의 oil 분리효율을, 그리고 정밀여과막의 경우에는 95% 이상의 oil 분리효율을 보이고 있다^{1,9)}.

Anderson¹⁰⁾은 polysulphane, cellulose acetate(분획분자량 : 20,000) 한외여과막을 이용하여 cotton seed oil에 대해 거의 100%의 분리효율을, Scott¹¹⁾은 cellulose acetate, cellulose nitrate(평균기공크기 : 0.45, 0.8 μm) 등의 정밀여과막을 이용하여 페놀, 트리데카놀(tridecanol) 등의 에멀전에 대해, 95% 이상의 분리효율을 보고하였다.

그러나, 높은 투과량과 분리효율을 얻기 위해서는 보다 더 가혹한 조건(고온의 오일 함유 폐수와 높은 조압 압력)이 요구되어 지는데, 유기막의 열적, 기계적, 화학적 불안정성으로 인해, 세라믹 막에 대한 연구가 요구되고 있다. Bansal¹²⁾은 카본 담체위에 제조된 ZrO₂ 막을 이용하여 cutting oil, lubricating oil, vegetable oil 등에

대하여 99% 이상의 분리효율을 얻었다. 현재 무기막의 경우에, 오일 함유 폐수의 처리에 대한 연구는 주로 α-Al₂O₃, ZrO₂ 막에 대해 진행되고 있으나, 순수의 투과량이 크다고 보고되고 있는 TiO₂ 막에 대한 연구는 아직 활성화되지 못하고 있다⁷⁾.

본 연구에서는 압출 성형법으로 제조한 알루미늄 담체(평균기공크기 : 0.7 μm) 내부 표면에 TiO₂ 슬립을 슬러리 코팅으로, 균열을 최대한 억제하면서 높은 분리효율과 투과율을 가지는 TiO₂ 정밀여과막의 제현성있는 제조와 또한 정밀여과막의 응용 가능성으로서의 오일 함유 폐수 처리를 위하여, oil(kerosene)/water 에멀전을 제조하여 분리효율 및 투과량을 측정하였고, 열처리에 의한 오염 제거와 재사용 가능성 여부를 알아보았다.

2. 실험 방법 및 측정

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig. 1과 같다.

2.1. TiO₂ 슬립의 제조

TiO₂ 정밀여과막을 제조하기 위해 평균입도가 0.2 μm(Katayama Chem. Co. Ltd., EP, Japan)과 0.31 μm(Han Kook Titanium Co. Ltd., KA-100 paint pigment, Korea)인 원료분말을 선택하여 Table 2에 주어진 조합으로 24 시간 ball milling 하여 슬립을 제조하였다. 슬립의 안정성을 높이기 위하여 해교제로서 Davan-C를 첨가하였으며, 슬러리 코팅시에 필요한 점도 및 건조강도를 갖도록 하기 위해서 결합제로 M.C.(Methyl Cellulose)를 소량 첨가하였다.

2.2. 정밀여과막의 제조

본 실험에서 사용한 담체는 압출 성형법으로 제조한 알루미늄 담체(유동기열)로서, 평균기공크기가 0.7 μm 이고, 길이 200 mm와 600 mm, 외경 8.2 mm, 그리고 두께가 0.8 mm인 튜브형이다. 코팅된 담체를 아세톤으로

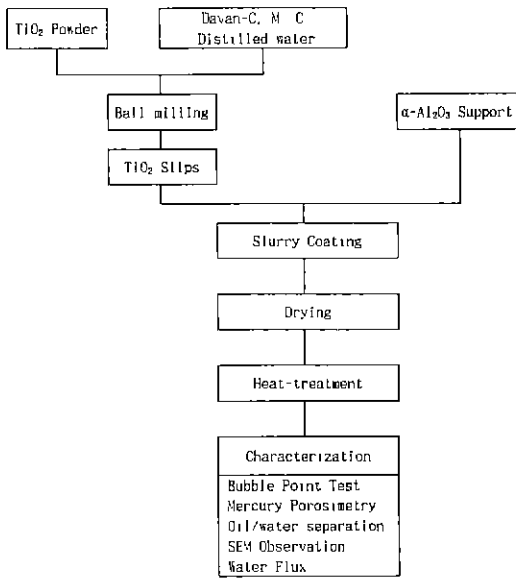


Fig. 1. Overall experimental flow chart of TiO₂ membranes for microfiltration.

Table 2. Preparative Conditions of TiO₂ Slips.

Item	Starting Materials				
	TiO ₂	H ₂ O	Davan-C	M.C.	
Composition (wt%)	A	49.9 (Katayama, 0.2 μm)	49.9	0.2	2 wt% 2 drop
	B	49.8 (KA-100, 0.31 μm)	49.8	0.4	2 wt% 2 drop

10분간 세척한 후, 정밀여과막의 열처리시 담체의 열적 안정성을 높이기 위해 다시 1200°C에서 2시간 열처리하여 사용하였다.

막을 투과하는 액체의 투과량은 두께에 반비례하므로, 막의 두께를 최대한 줄임으로서 액체의 투과량을 높일 수 있다. 따라서 정밀여과막을 제조하기 위해서는 담체에 막을 균일하고 얇게 코팅하는 것이 중요하다.

담체는 기공에 의한 모세관 압력을 가지게 되므로 튜브 내부에 슬립을 코팅할 때, 슬립속의 입자들이 담체속으로 흡입되면서 상당히 두껍게 코팅된다. 코팅층이 두꺼울수록 열처리시 코팅층의 균열발생이 쉬우며, 물의 투과율이 저하된다. 따라서 막을 얇게 코팅하려면, 담체 기공이 가지고 있는 모세관 압력을 작게하여 슬립의 입자들이 담체의 기공속으로 빨려들어가는 것을 최대한

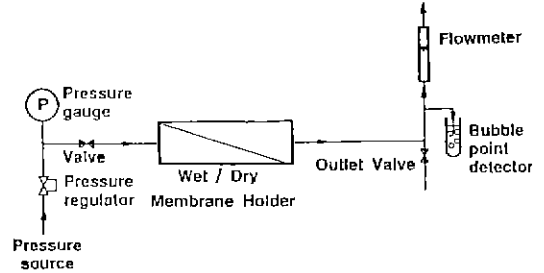


Fig. 2. Schematic diagram of maximum bubble point method system.

억제하여야 한다.

본 실험에서는 알루미늄 담체의 기공을 물로 채워 모세관 압력을 최대한 작게한 후, 중력 방향과 같은 방향으로 세워 위에서 아래로 담체내부표면에 25 ml의 슬립을 흘려주면서 코팅하였다. 코팅한 후 상온에서 24시간 건조하였다. 열처리시 발생하는 균열을 최대한 방지하기 위하여, 300°C까지 2 K/min, 소결온도까지는 3 K/min, 그리고 소결온도에서 2시간 유지하여 정밀여과막을 제조하였다.

2.3. Oil/Water 에밀전의 제조

TiO₂ 정밀여과막의 오일 함유 폐수 처리를 위한 사용 가능성 여부를 판단하기 위해, kerosene/water 에밀전을 1000 ml의 2차 증류수(pure water)와 1 ml의 kerosene (Yakuri Chem. Co., Japan), 그리고 0.1 ml의 surfactant (Sorbitan Sesquileate, Sigma Chem. Co., USA)를 1시간 동안 6000 rpm으로 강력 교반하여 1 wt%의 oil(kerosene)/water 에밀전을 제조하였다.

2.4. 측정

2.4.1. 평균기공크기 및 최대기공크기

기공크기가 0.1~15 μm의 범위를 갖는 필터나 멤브레인의 평균기공크기 및 막의 결함 존재 유무를 검증하기 위해, maximum bubble point method(ASTM F 316-86)를 사용하였다¹³⁾. 표면장력 및 모세관 응축력으로 인하여 기공안에 액체가 채워져 있을 때, 이 액체를 밀어내는 데는 일정한 압력이 필요하며, 이 때의 압력은 다음과 같은 기공크기에 관한 함수로 표시할 수 있다.

$$D = \frac{2860 \times \gamma}{\Delta P}$$

여기에서, D는 기공의 직경(μm), ΔP는 가하는 압력(Pa), 그리고 γ는 액체의 표면장력(dyne/cm)을 나타낸다.

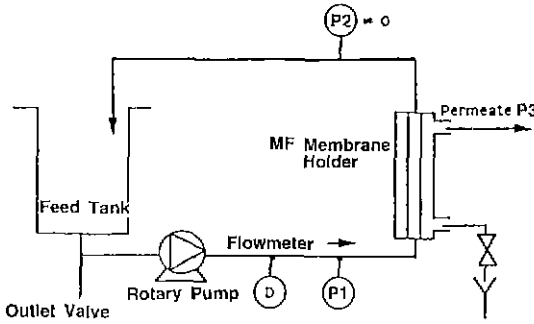


Fig. 3. Schematic diagram of crossflow microfiltration apparatus for Oil (Kerosene)/Water separation¹⁴.

본 실험에서는 Fig. 2와 같은 실험장치로, 10 bar의 압력 범위에서 측정하였으며, 정밀여과막의 기공을 채워줄 액체로서는 표면장력이 34.7 dynes/cm인 mineral oil(Sigma Chem. Co. White Oil, USA)을 사용하였다. 위의 식에 의해 계산한 결과, 본 실험장치로는 평균기공크기를 최소 0.1 μm까지 측정할 수 있었다. 그리고, maximum bubble point method에 의한 평균기공 및 최대기공크기와 비교하기 위하여, 평균기공크기 및 기공크기분포를 Mercury Porosimetry(Autosizer 9320, Micromeritics, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.4.2. 미세 구조 관찰 및 순수(pure water)의 투과량
정밀여과막의 미세 구조 및 두께는 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi-4200, Japan)을 이용하였으며, 순수 투과율은 상온, 1 bar에서 정밀여과막의 단위 면적에 단위 시간당 투과하는 양으로 2차 증류수를 이용하여 측정하였다.

2.4.3. oil(kerosene)/water 분리효율 및 투과량
정밀여과막의 응용으로서 kerosene/water 에멀전 분리 실험을 Fig. 3과 같은 cross-flow system을 이용하여 측정하였다¹⁴. 본 실험에서는 조압 압력을 3 kg/cm², 유량은 600 ml/min으로 고정하였다. 분리 효율(R)은 투과 전 에멀전의 용액과 투과 후 에멀전의 용액중에 존재하는 유기 탄소를 탄소 분석기(Total Organic Carbon Analyzer, TOC-5000, Shimadzu, JAPAN)로 측정하였으며, 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \times 100$$

여기에서 C_p는 투과후의 에멀전 속에 존재하는 유기 탄소의 양을 나타내며, C_r는 투과전의 에멀전 속에 존재하는 유기 탄소의 양을 나타낸다.

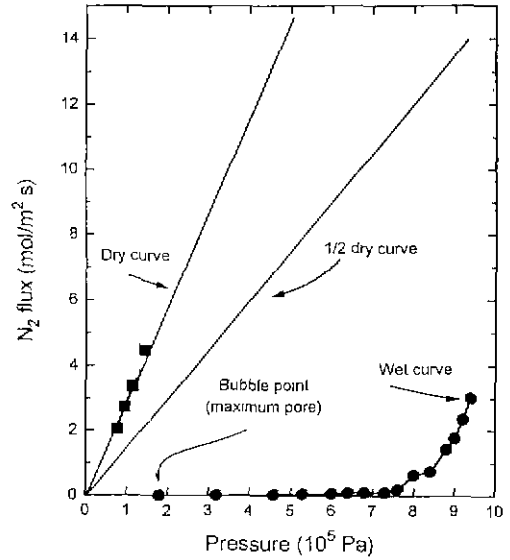


Fig. 4. Mean flow pore determination of TiO₂ membranes heat-treated at 925°C for 2 hrs. (Katayama powder)

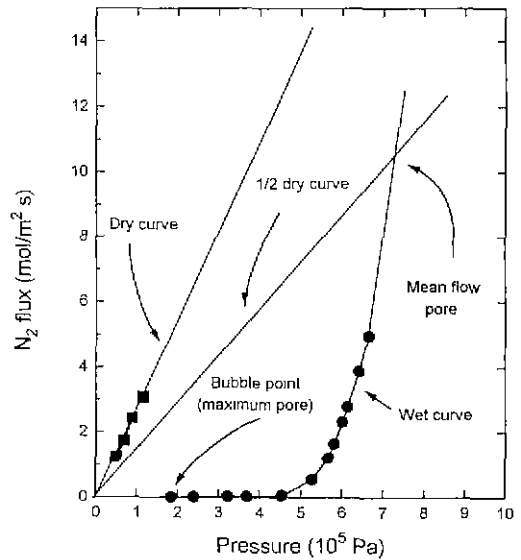


Fig. 5. Mean flow pore determination of TiO₂ membranes heat-treated at 925°C for 2 hrs. (KA-100 powder)

3. 결과 및 고찰

3.1. 평균기공크기 및 기공분포

막분리 공정에 있어서 막의 기공크기와 분포는 투과량 및 입자의 제거율에 중요한 영향을 미친다. 목적하고자

하는 분리를 위해서는 적절한 기공 크기를 가져야 하며, 또한 기공크기 분포도 최대한 일정하여야 한다. 막의 기공특성은 크게 최대기공크기(maximum pore size), 평균기공크기(mean pore size), 기공크기분포(pore size distribution) 등으로 평가된다. Katayama와 KA-100 분말로 제조한 정밀여과막의 maximum bubble point method 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타냈다.

본 실험에서는 maximum bubble point method에서 막의 기공을 채워 줄 액체로서 표면장력이 34.7 dyne/cm인 white mineral oil을 사용하였으며, 압력계의 범위가 10 bar이므로, 0.1 μm 이하의 기공 크기는 측정할 수 없었다. 그림에서도 알 수 있듯이, katayama와 KA-100 분말로 제조한 막의 최대 기공 크기는 약 0.5 μm이고, 평균 기공크기는 각각 0.1 μm 이하, 0.14 μm를 나타내었다.

두가지 원료 분말로 제조한 TiO₂ 정밀여과막의 평균 기공크기 및 기공크기 분포를, maximum bubble point method로 측정할 결과와 비교하기 위하여 mercury porosimeter로 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 0.7 μm에서 나타나는 공통적인 peak는 알루미늄 담체의 기공분포를 나타내는 것이며, katayama와 KA-100 분말로 제조한 막의 평균기공 크기는 각각 0.09 μm, 0.15 μm이었다.

두 측정 방법에 의한 평균기공크기는 크게 차이를 나타내지 않았다. Schneider와 Uchytel¹⁵⁾ 그리고 Venkataraman¹⁷⁾ 등은 각각 담체나 여러 가지 기공크기를

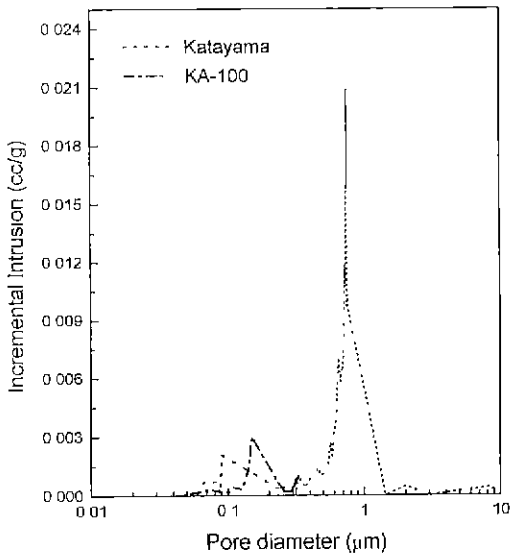


Fig. 6. Pore size distributions of TiO₂ membranes heat-treated at 925°C for 2 hrs.

갖는 막에 대해 maximum bubble point method와 mercury porosimeter의 두 측정방법으로 다소 차이는 있으나, 거의 일치하거나, 40% 이상의 차이를 나타낸다고 보고하였다. 보고에서 공통점은 두 측정방법에 의한 평균기공크기의 차이를 똑같이 설명할 수가 없어, 막을 제조한 분말의 모양에서부터, 제조 방법, 기공율, 기공 형태, 굴곡율, 표면 성질 등 여러 가지 변수들을 종합적으로 고려하여야 한다는 것이다. 그러나 막 표면의 결함을 검증해 내는데 있어서는 maximum bubble point method가 더 중요한 방법이었다.

3.2. 정밀여과막의 미세구조 및 순수(pure water)의 투과량

3.2.1. 정밀여과막의 미세구조

세라믹막은 막의 강도를 높여주기 위한 담체, 담체 위에 코팅되어 실질적인 분리의 역할을 하는 top layer 등으로 이루어진 비대칭 구조를 지닌다. 비대칭 정밀여과막의 제조시 코팅층의 두께가 균일하고 얇을수록 좋다. 코팅층이 균일하지 못할 경우, 열처리시 두께 차이에 의한 응력으로 균열의 발생이 쉬우며, 담체 위에 막이 두껍게 코팅되면, 다공체를 통과하는 유체의 투과량은 두께에 반비례하므로, 유체에 대한 저항성이 커지며, 투과량은 감소하게 된다. Katayama와 KA-100 분말로 200 mm 담체위에 코팅하여 제조한 정밀여과막의 표면 및 단면의 전자 현미경 사진을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타냈다. 균열이 거의 없는 균일한 비지시막층을 확인 할 수 있었다.

Katayama와 KA-100 분말로 제조한 막은 전반적으로 비슷한 10 μm 정도의 두께를 가지고 있다. 본 실험에서는 담체를 물속에 24시간 담구어 담체의 기공을 물로 채운 후, 수직으로 세워 위에서 아래로 흘러 주면서 코팅하여 두께의 차이를 예상하였으나, 담체의 기공자체가 이미 물로 채워져 있어 슬림이 흘러내려 가면서 일정한 두께의 코팅층이 형성된 후, 기공의 모세관 압력이 더 이상 슬림의 입자들을 흡입하지 못하여 균일한 막을 얻을 수 있었다.

3.2.2. 순수(pure water)의 투과량

멤브레인에서 투과처리 능력(filtration capacity)은 최고의 작동압력(정밀여과 : 0.2~0.3 MPa)에서의 총투과처리량을 의미한다. 투과처리능력은 같은 막이라도 실제 처리하는 용액의 성질(점도, 온도, 농도, 용질 및 입자의 크기 등)이나 조업압력, 조업속도 등에 따라 달라진다. 따라서 투과처리능력은 일반적으로 순수의 투과량을 기준으로 평가될 수 있다.¹⁶⁾

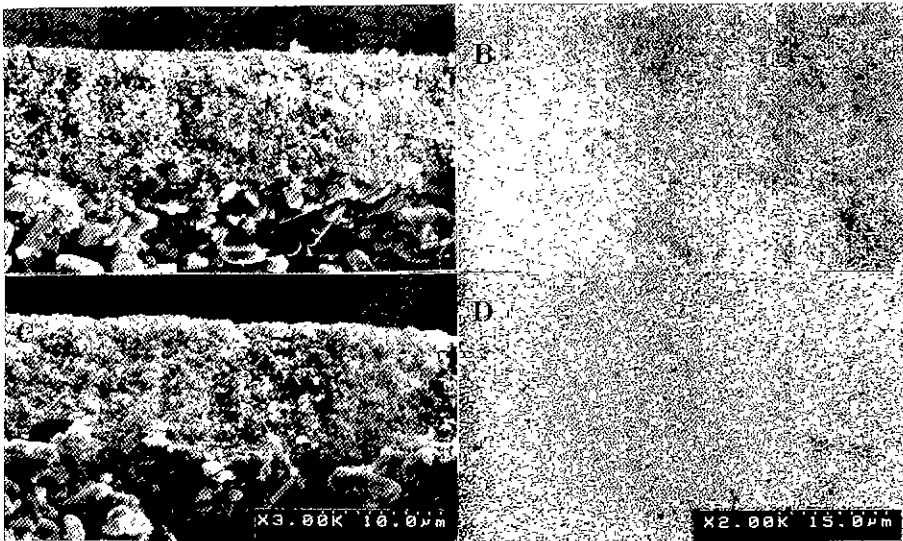


Fig. 7. SEM photographs of TiO₂ membranes heat-treated at 925°C for 2 hrs (Katayama powder); (A) fracture surface (top), (B) surface (top), (C) fracture surface (bottom), (D) surface (bottom).

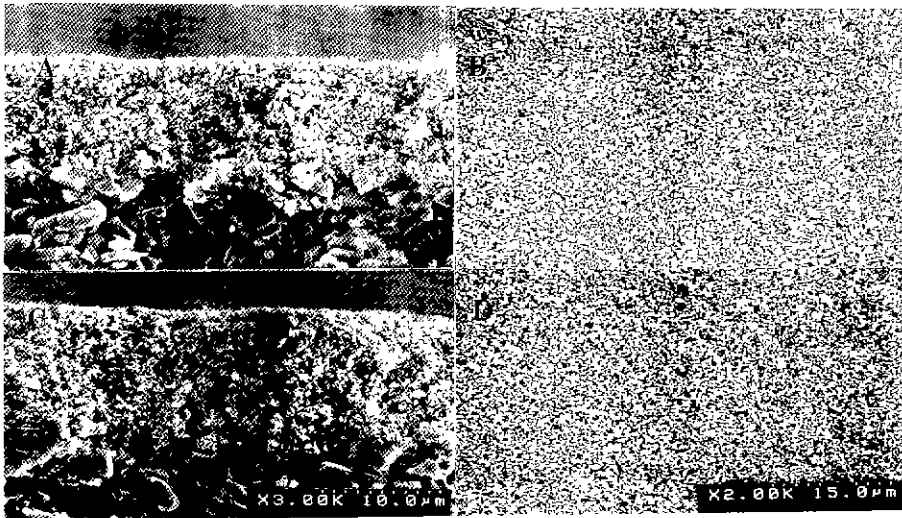


Fig. 8. SEM photographs of TiO₂ membranes heat-treated at 925°C for 2 hrs (KA-100 powder); (A) fracture surface (top), (B) surface (top), (C) fracture surface (bottom), (D) surface (bottom).

멤브레인을 통해 투과하는 순수의 투과량은 막의 재료, 기공 크기, 기공율, 굴곡율, 두께 등에 의해 결정된다. 일반적으로 정밀여과 막분리 공정에서 요구되어지는 순수(pure water) 투과량은 조업압력차가 2 bar일 때, 300~1000 l/m²·hr 범위인데, Fig. 9에서 알 수 있듯이 모두 이 조건을 만족시키고 있다.

막을 투과하는 순수의 투과량은 Darcy의 공식에 의해 가하는 압력에 대해 투과량은 직선을 나타낸다. 그림

에서도 알 수 있듯이 압력에 대해 투과량이 직선 관계를 보이고 있는데, 순수가 아닌 일반적인 물을 투과시킨 경우 물 속의 용질이나 입자들의 막 표면 적층에 의해 압력이 증가하면서 점점 더 직선관계에서 벗어나게 된다. 이러한 경우에 있어서는 필터(prefilter) 등을 통해 전처리 작업을 하여야 한다.

Katayama 분말로 제조한 막은 약 900~1,000 l/m²·hr, KA-100 분말로 제조한 막은 1,000~1,200 l/m²·hr의 투

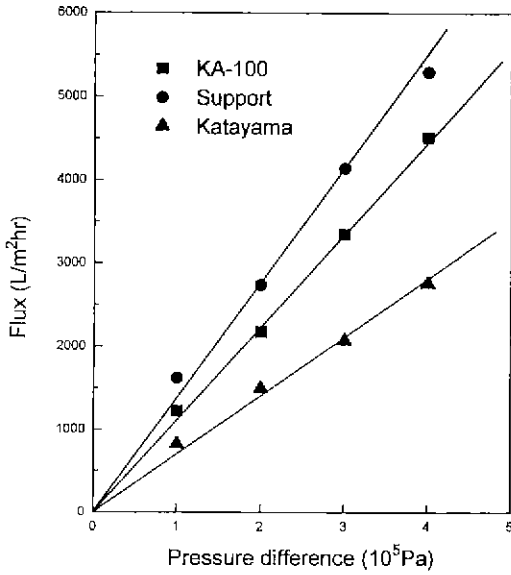


Fig. 9. Water fluxes of TiO₂ membranes for pure water.

과량을 나타내었다. TiO₂ 막의 경우 katayama와 KA-100 분말로 제조한 막은 평균기공크기가 각각 0.09, 0.15 μm이므로 katayama 분말로 제조한 막의 순수 투과량이 더 큼을 알 수 있었다.

3.3. Oil(kerosene)/water 분리효율 및 투과량

정밀여과막으로 분리하고자 하는 오일 함유 폐수는 평균 입도가 0.1 μm 정도인 oli를 1~2 wt% 정도 함유하고 있다. 본 실험에서는 1 wt% kerosene/water 에멀전을 제조하였으며, 액적의 평균 입도는 약 0.28 μm이었고, TOC를 이용하여 측정된 결과 약 500~600 ppm의 농도를 나타내었다.

Crossflow filtration에서 정밀여과막의 분리 효율 및 투과량은 crossflow velocity, 조업압력, 유량(flow rate) 등에 따라 달라진다. 본 실험에서의 유량은 600 ml/min, 조업 압력은 3 kg_f/cm², vrossflow velocity는 0.29 m/s이었다. 원료별로 제조한 정밀여과막에 대한 분리 시간에 따른 kerosene/water 에멀전의 분리 효율과 투과량을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, kerosene/water 에멀전 분리 공정은 crossflow velocity가 낮은 전형적인 crossflow filtration임을 알 수 있었으며, 모든 막에 대하여 시간에 따른 투과량이 급속히 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 에멀전 속의 kerosene이 막 표면에 쌓이는 오염 현상(fouling 현상)이 일어나기 때문이다. 이러한 오염 현상을 최대한 억제하기 위해서는

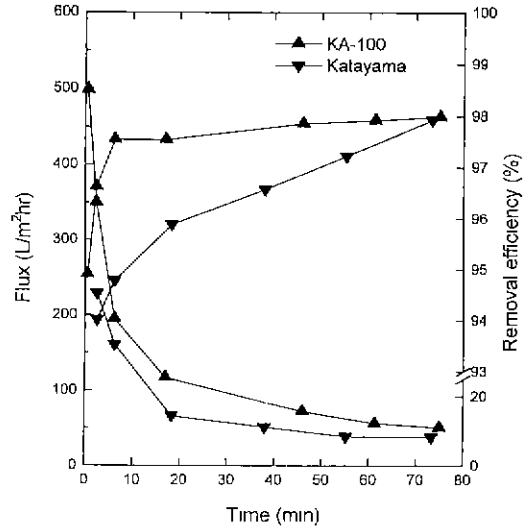


Fig. 10. Removal efficiency and flux of TiO₂ membrane. (ΔP : 3 kg_f/cm², flow rate: 600 ml/min)

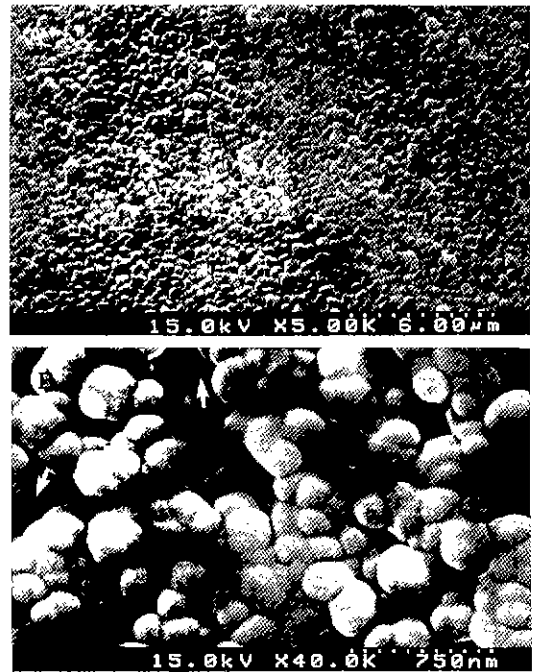


Fig. 11. SEM photographs of TiO₂ membranes; (A) surface after fouling (×5,000) (B) surface after fouling (×40,000).

일정시간 간격마다 고압으로 역세척(backflushing)하는 공정을 추가하거나, crossflow velocity를 일반적으로 제안되는 4~5 m/sec가 되도록 높이는 것이 필요하다.

시간에 따라 분리효율이 점차 증가하여 97% 이상을 보이고 있으며, 투과한 용액의 kerosene 농도는 8~14 ppm을 나타내었다. 에멀전 제조시에 첨가된 계면활성제와 물에 대한 kerosene의 용해도를 고려한다면, 효율은 더 높을 것으로 생각된다

Fig. 11은 70분 동안 kerosene/water 에멀전을 분리한 후 막 표면을 건조하여 현미경으로 관찰한 모습이다. 앞에서 기술하였듯이, 급격한 투과량 저하와 분리효율의 증가는 막 표면위에 형성된 kerosene의 적층현상(fouling

현상)에 의한 것임을 알 수 있었다. Fig. 11(A)는 저배율로 관찰 한 것으로, TiO₂ 입자들이 전혀 보이지 않을 만큼 kerosene이 쌓여 있음을 알 수 있었다. Fig. 11(B)는 고배율로 관찰 한 것으로 kerosene이 TiO₂ 입자를 얇게 둘러 싸 있고, 화살표 표시와 같이 부분적으로 막히지 않은 기공도 존재하나, 거의 대부분은 막혀 있음을 알 수 있다. 오염 현상은 먼저 입자들이 막의 기공을 막아 막표면 위에 적층을 형성하며, 형성되는 입자의 층이 막 표면과 물리화학적 흡착을 하여 concentration polarization 층을 형성하기 때문이다¹⁶⁾.

세라믹 막의 장점 중 하나는 오염의 세척이 용이하다는 것이다. 세라믹 막의 오염 세척에는 역세척(backflushing), 산처리, 재열처리 등이 이용된다²⁾. KA-100 분말로 제조한 막으로 kerosene/water 에멀전을 70분동안 분리 실험을 행한 후 400, 500, 600°C에서 재열처리하여, 재열처리 후 막의 사용 가능성과 오염의 세척 정도를 알아보았다. 분리 실험 후 재열처리한 막과 재열 처리전 막의 분리 효율 및 투과량을 비교하여 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서도 알 수 있듯이, 400, 500°C에서 재열처리 하였을 때는 막 표면에 쌓인 kerosene이 모두 제거되지 않아, 투과량이 아주 낮음을 알 수 있으며, 600°C에서의 재열처리 후 막의 오염은 완벽하게 세척되는 것을 알 수 있었다. Fig. 13에는 각 온도에서의 재열처리 후 막의 표면 사진을 나타냈다. 400°C에서 재열처리한 막의 표면은 열처리 후에도 화살표와 같이 kerosene이 남아 있음을 알 수 있었고, 500°C에서도 조금 남아 있음을 알 수 있었다. 그러나, 600°C에서 재열처리한 막 표면에는 kerosene이 전혀 남아 있지 않음을 알 수 있었으며, 각

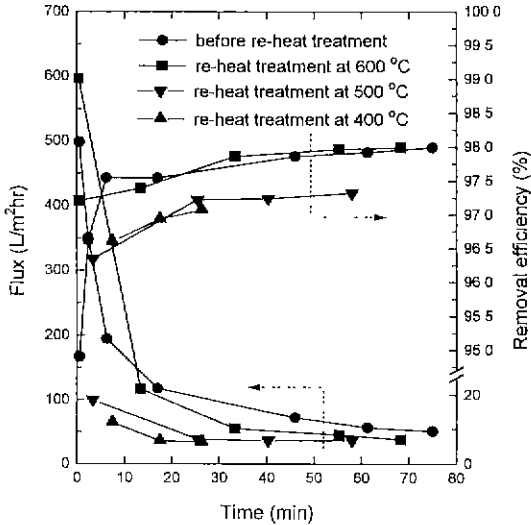


Fig. 12. Removal efficiency and flux of TiO₂ membranes reheat-treated at various temperature for 2 hrs after water/oil separation. (KA-100 powder, ΔP: 3 kg/cm², flow rate: 600 ml/min)

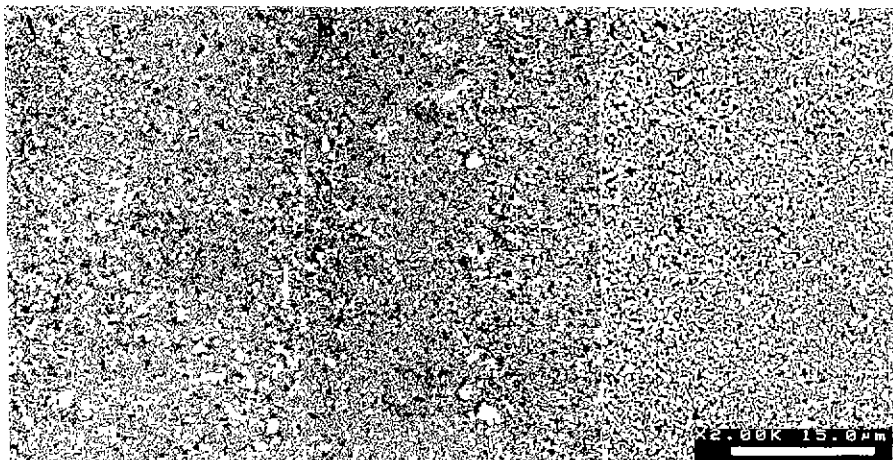


Fig. 13. SEM photographs of TiO₂ membranes heat-treated at various temperature for 2 hrs after oil/water separation (KS-100 powder); (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 600°C respectively

재열처리 온도에서 막의 표면은 재열처리전과 비슷하여 미세구조가 파괴되지 않음을 알 수 있었다.

에멀전 속의 kerosene이 막 표면에 적용되는 오염 현상은 에멀전의 투과량을 급격히 감소시키는 것을 알 수 있었으며, 이러한 오염 현상을 최대한 억제하기 위해, 일정시간 간격마다 고압으로 역세척하는 공정이 추가되면 높은 투과량과 분리 효율을 갖는 TiO₂ 정밀여과막을 얻을 수 있을 것이다.

4. 결 론

압출성형법으로 제조된 튜브형의 α-알루미나 담체 내부 표면에 슬러리 코팅법으로 TiO₂ 정밀여과막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 서로 다른 두 원료 분말로 300°C까지 2 K/min, 925°C까지 3 K/min, 925°C에서 2시간 동안 열처리하여 균열이 없는 두께가 10 μm 정도인 균일한 정밀여과막을 얻을 수 있었으며, 평균 기공 크기는 각각 0.09, 0.15 μm이었다.

2. 순수의 투과량은 900~1200 l/m²·hr이었고, kerosene/water 에멀전 분리 효율 및 투과량을 측정된 결과, 분리 시간이 60분일 때, 97% 이상의 분리 효율과 50~100 l/m²·hr의 투과량을 얻을 수 있었다. Kerosene/water 에멀전 분리의 결과를 통해 실제적인 oil-water 분리의 응용 가능성을 확인하였다.

3. 세라믹막의 오염 제거 및 재사용을 위해 kerosene/water 에멀전의 분리 후 600°C에서 열처리하여, 분리효율 및 투과량을 측정된 결과 오염의 완벽한 제거와 재사용 가능함을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 94년도 상공부 공업기반기술개발사업(가압출-겔 코팅 기술에 의한 극미세 입자 세라믹 복합 분리막의 개발)에 의해 이루어 졌습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Toyomoto and A. Higuchi, "Microfiltration and Ultrafiltration," Membrane Science and Technology, Ed. by Yoshitomo Osada et al., 289-332, Dekker Marcel, New York, 1992.
2. R.R. Bhave, Inorganic Membrane: synthesis, characteristics and application, pp. 95-154, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
3. S.H. Hyun, "세라믹 멤브레인의 현황과 제법," *Mem-*

- rane Journal*, 3(1), 1 (1993).
4. S.H. Hyun, J.S. Park and S.Y. Choi, "Development of ceramic composite membranes for gas separation: II. Permeation and coating characteristics of nanoparticulate TiO₂ sols," *J Kor. Ceram. Soc.*, 29(9), 739-749 (1992).
5. S.H. Hyun, B.S. Kang and D.J. Choi. "Development of ceramic composite membranes for gas separation: II. Permeation characteristics of γ-alumina membranes," *J. Kor. Ceram Soc*, 29(12), 970-980 (1992).
6. M.C. Porter, "membrane filtration," in Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, Ed. by P.A Schweitzer, 2-6, McGraw-Hill, New York, 1988.
7. A. Larbot, J.P. fabre, C. Guizard, and L. Cot, "New inorganic ultrafiltration membranes: Titania and zirconia membranes," *J Am. Ceram. Soc.*, 72(2), 257-261 (1989).
8. S.H. Hyun and B.S. Kang, "Synthesis of nanoparticulate silica composite membranes by the pressurized sol-gel technique," *J Kor Ceram Soc*, 77(12), 3093-3098 (1989).
9. R. Rautenbach and R. Albrecht, Membrane Processes, Wiley and Sons, New York, 1989
10. G.K. Anderson, C.B. Saw and M.S Lee, "Oil/water separation with surface modified membranes," *Environ. Technol. Lett*, 8(3), 121 (1987).
11. K. Scott, I.F. McConvey and A. Adhamy, "Application of crossflow microfiltration to emulsion separation in extraction processes," *J. Membrane Sci*, 72, 245-257 (1992).
12. I.K. Bansal, "Concentration of oily and latex wastewaters using ultrafiltration inorganic membranes," *Ind. Water Eng.*, 13(5), 6-11 (1976).
13. ASTM Procedure No. ASTM F316-86, Standards method for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1986)
14. S.H. Hyun, Personal communication, (1995).
15. J. Rocek and P. Uchytil, "Evaluation of selected methods for the characterisation of ceramic membranes," *J Membrane Sci.*, 89, 119-129 (1994).
16. P. Schneider and P. Uchytil, "Liquid expulsion perm-porometry for characterization of porous membranes," *J Membrane Sci.*, 95, 29-38 (1994).
17. K. Venkataraman, W.T. Choate, E.R. Torre and R.D. Husung, "Characterization Studies of Ceramic Membranes. A Novel Technique using A Coulter Porometer," *J Membrane Sci.*, 39, 259-271 (1988).
18. A.F. Swart, C.J. Brouckaert and C.A. Buckley. "Criteria for selecting the operating regime of the crossflow microfiltration or the tubular filter press for clarification of turbid waters," *J Membrane Sci*, 87, 57-69 (1994).