

일반적 Helmholtz-Smoluchowski 원리에 따른 중공사 미세기공 채널에서의 계면동전기 흐름전위에 관한 실험연구

전 명 석[†] · 조 흥 일

한국과학기술연구원 Complex Fluids and Membrane 연구팀
(2002년 3월 6일 접수, 2002년 3월 16일 채택)

Experimental Study on Electrokinetic Streaming Potential in Micropore Channels of Hollow-Fiber Based on General Helmholtz-Smoluchowski's Principle

Myung-Suk Chun[†] and Hong Il Cho

Complex Fluids and Membrane Team, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea
(Received March 6, 2002, Accepted March 16, 2002)

요 약 : 하전된 마이크로채널의 전기이중층에서 계면동전기 흐름에 의해 발생하는 흐름전위는, 일반적 Helmholtz-Smoluchowski 관계식으로부터 중공사 멤브레인 기공의 제타전위를 결정하는데 적용된다. 흐름전위는 실제 운전상황이나 물리화학적 조건에서의 표면특성 및 기공과 입자간 상호작용에 대한 유용한 실시간 정보를 제공함이 알려져 있다. 물리화학적 인자들이 중공사에 의한 여과에 미치는 영향을 투과플럭스와 흐름전위의 동시적 모니터링으로 고찰하였다. 특히, 본 연구에서는 중공사의 위치에 따른 흐름전위를 측정함으로써 중공사 길이방향과 멤브레인 오염 진행에 따라 달라지는 케이크층 효과를 규명하는 실험방법을 다루었다. 실험결과, 입자농도가 증가할수록 투과플럭스는 감소하나 흐름전위는 증가하였다. 입자농도가 증가하면서 케이크층 성장은 활발하지만 쌓인 하전 입자들의 표면전하 효과로 흐름전위는 증가한 것이다. 용액의 이온화 세기를 KCl 0.1 mM에서 10 mM로 증가하면 투과플럭스와 흐름전위가 함께 감소하였다. 이는, 이온화 세기의 증가로 라텍스입자 주위의 Debye 길이 감소로 치밀한 케이크층이 형성되고, 전기이중층의 얇아진 확산층에 의한 이온흐름의 약화로 흐름전위는 감소한 것으로 판단된다.

Abstract : The streaming potential generated by the electrokinetic flow within electric double layer of charged microchannel is applied to determine the zeta potential of hollow-fiber membrane pore by using the general Helmholtz-Smoluchowski equation. The streaming potential is known to provide a useful real-time information on the surface property and the interaction between pore and particles in actual situations and physicochemical conditions. The influence of physicochemical parameters upon the filtration with hollow-fibers has been examined with an *in-situ* and simultaneously monitoring the streaming potential as well as permeate flux. In particular, the present study examined an experimental method to identify the effect of cake layer which can vary according to the axial position of a hollow-fiber and the progress of membrane fouling by measuring the position-dependent streaming potential. As the latex concentration increases, the permeate flux decreased but the streaming potential increased. The growth of

[†]주저자(e-mail : mschun@kist.re.kr)

cake layer has been more developed with increasing latex concentration, however, the effect of surface charges of latexes deposited on the membrane surface leads to increase the streaming potential. With increasing ionic concentration of KCl, both the permeate flux and the streaming potential decrease. The increase of ionic concentration provides a compact cake layer due to the shrinkage of Debye length, and the decreased streaming potential results from the weakened ionic flows owing to a thin diffusive double layer.

Keywords : hollow-fiber, micropore, electrokinetics, streaming potential, zeta potential

1. 서 론

하전된(charged) 미세한 채널(microchannel)을 통해 전해질 용액이 흐르면 내부 벽면에 형성된 전기이중층(electric double layer)내에서 상대이온(counter-ion)들의 이동에 의한 전위차인 흐름전위(streaming potential)가 발생한다. 주어진 표면의 하전특성에 관한 중요한 정보를 제공하는 흐름전위는 계면동전(electrokinetics) 및 유체역학적 현상이 복합적으로 작용되어 나타나는 물리화학적 특성치로서, 기초는 물론이고 응용연구 측면에서도 중요하게 요구된다. 멤브레인의 기공은 미세한 채널로 형성되어 있으므로, 흐름전위를 측정하면 기공표면에서의 제타전위(zeta potential)인 멤브레인 제타전위가 결정된다.

멤브레인 분야를 보면, 비교적 최근에 와서 멤브레인 제타전위의 역할이 중요하게 인식되어 이에 관한 활발한 연구가 진행되고 있는 바, 우선 멤브레인 표면의 개질(modification) 효과에 대한 관찰에 적용되고 있다[1-5]. 흐름전위는 표면의 반응기(functional group) 변화에 민감한 차이를 보이는데, 멤브레인 소재 관련 연구자들은 멤브레인의 화학적 개질에 의한 멤브레인 표면전하의 차이를 측정하거나 개질 전후의 여과성능의 변화를 다루었다. 접촉각 측정과 단백질 수용액의 여과 실험을 통해 멤브레인과 콜로이드 표면이 상호 반대 부호인 전하를 띠고 있으면 콜로이드 입자의 표면 흡착이 촉진되어 멤브레인 오염(membrane fouling)이 증가하는 현상을 확인하였다. 또한, 멤브레인 표면전하의 변화를 제타전위 측정을 통해 확인할 수 있음을 개질한 고분자 멤브레인 표면에 대한 AFM(atomic force microscopy)이나 IR(infra-red) 분석결과와 비교검증한 결과도 보고되었다. 물론 이들 연구에 있어서는 개질된 멤브레인 소재의 특성화(characterization)에 주된 목적이 있으므로, 멤브레인 표면과 콜로이드 입자간의 먼거리 정전상호작용(long-range electrostatic interaction)과 계면동전기 효과에 대해서는 깊게 고찰되지 않았음을 알 수 있다.

멤브레인의 여과성능을 낮추는 표면 위의 케이크층

(cake layer) 형성이나 기공의 막힘은 유체역학적 영향과 아울러 용액의 이온농도 및 pH, 현탁입자의 농도, 그리고 표면전위에 의해 지배되는 것으로 알려져 있다[6]. Helmholtz-Smoluchowski 원리에 의한 멤브레인 흐름전위 측정은 Nyström 등[7]의 연구에서와 같이, 기공 구조나 전기이중층의 겹침(overlap)에 따른 상대적 오차가 있지만 여과시간에 따른 멤브레인 오염의 진행과정을 모니터링(monitoring)할 수 있는 적절한 실험방법임에 분명하다. 케이크층 형성에 따른 투과플럭스와 멤브레인 제타전위의 동적 거동에 관한 연구로, dead-end 여과 방식에서의 전해질 용액의 이온농도가 흐름전위에 미치는 영향도 볼 수 있다[8,9]. 케이크층에 의한 멤브레인 오염은 투과플럭스 감소(flux decline)와 연결되는데, 오염되지 않은 멤브레인과 여과후의 멤브레인에 대한 제타전위를 비교분석한 최근의 결과들을 볼 수 있다.

그런데, 기존의 연구들은 모두 평판형이나 관형(tubular) 멤브레인에 국한되었다. 중공사(hollow-fiber) 멤브레인의 응용이 광범위함에도 불구하고, 중공사 내부공간이 매우 좁기 때문에 전극의 설치가 용이하지 않아서 중공사 기공에서의 흐름전위 측정은 아직까지 시도되지 않았다. 아울러, Figure 1의 중공사 멤브레인에서와 같이 교차흐름(crossflow) 여과에서는 농도분극층과 입자 케이크층의 형성이 중공사의 길이방향(axial direction)에 의존하므로 이에 대한 고찰이 중요하다. 따라서, 본 실험연구에서는 콜로이드 용액의 중공사 멤브레인 여과 진행에 따른 제타전위를 *in-situ*하게 관측하고, 그 변화거동을 케이크층 형성에 의한 투과플럭스 변화와 연관하여 파악하는데 목적이 있다. 멤브레인 제타전위를 고찰하기 위해서는 정전상호작용 및 계면동전기 현상에 대한 이해가 필요한데, 이에 관련된 많은 물리화학적 영향들 중에서 용액중의 콜로이드 입자의 농도와 전해질의 이온농도 효과를 고찰하고자 한다. 중공사 멤브레인의 입구 및 출구지점에서의 흐름전위와 투과플럭스를 동시에 측정할 수 있는 실시간 측정시스템을 자체 제작하였고, 모델 콜로이드와 멤브레인으로는 폴리스타이렌 라텍

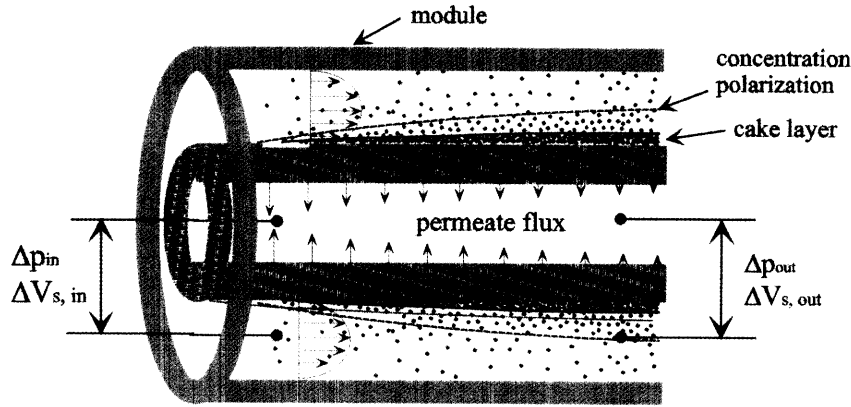


Fig. 1. Schematic of cake layer and concentration polarization layer generated outside a hollow-fiber by cross-flow filtration, where the electrokinetic flow within hollow-fiber membrane pores results in the development of streaming potential difference.

스와 친수화 처리된 폴리에틸렌을 소재로 한 정밀여과(microfiltration) 중공사를 사용하였다.

2. 위치에 따른 국부적인 흐름전위와 투과 플럭스의 동시 측정실험

2.1. 중공사 기공에서의 계면동전기 기본원리

하전된 원통관 채널내부로 전해질 용액이 흐르면 벽면부근에 형성된 전기이중층의 외곽에 있는 확산층(diffuse layer)에서 이온전하들이 이동하게 되고, 이에 따라 electrical convection current인 streaming current I_s 가 유체 흐름방향으로 발생한다. 반경 R 인 원통관의 중심축에서 r 만큼 떨어진 지점의 z 방향의 유속이 $v(r)$ 이고 부피전하밀도가 ρ_c 이면 streaming current는 다음과 같다.

$$I_s \equiv \int_{\text{volume}} v(r) \rho_c(r) dV \quad (1)$$

$$= \int_0^R 2\pi r v(r) \rho_c(r) dr$$

대부분 전기이중층이 R 에 비해서 얇으므로 벽면 가까운 부근에 존재하기 때문에 속도분포 $v(r)$ 를 벽면에서의 거리인 $r' (= R-r)$ 에 관한 선형적인 식으로 적절히 근사할 수 있다. Poisson 식에서 정의되는 부피전하밀도 ρ_c 를 대입하고, 부분적분을 행하면 다음으로 유도된다[10].

$$I_s \equiv -\frac{\pi R^2 b}{\eta l} \int_R^0 r' \rho_c(r') dr'$$

$$= \frac{\pi R^2 b}{\eta l} \int_0^R r' \epsilon \left(\frac{d^2 \Psi}{dr'^2} \right) dr' \quad (2)$$

$$= -\frac{\epsilon \zeta}{\eta} \pi R^2 b$$

한편, 계속 축적되는 이온전하들로 기공 상하단 간에는 전하분포가 편재하므로 흐름전위인 계면동전위(electrokinetic potential)가 발생하여 전기장을 형성한다. 이 전기장은 유체흐름과 반대방향으로 electrical conduction current I_c 를 발생시킨다. 벌크와 벽면에서 정의되는 conduction current를 각각 I_{bc} 와 I_{sc} 로 하면 다음을 얻는다.

$$I_c = I_{bc} + I_{sc} \quad (3)$$

$$= \pi R^2 \lambda_o E_z + 2\pi R \lambda_s E_z$$

정상상태에서는 I_s 와 I_c 는 같으므로 $I_s + I_c = 0$ 으로, 이는 net current인 I 가 zero임을 만족하는 것이다.

흐름전위인 $\Delta V_s (= E_z l)$ 을 도입하면 멤브레인 기공내부를 흐르는 이온전하의 양과 발생하는 전위차 비교를 통해 스텐층(Stern layer)에서 정의되는 제타전위, 즉 멤브레인 제타전위 ζ 와의 관계를 나타내는 Helmholtz-Smoluchowski(H-S) 식이 다음과 같이 유도된다.

$$\frac{\Delta V_s}{\Delta p} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta (\lambda_o + \lambda_s/R)} \equiv \frac{\epsilon \zeta}{\eta \lambda_o} \quad (4)$$

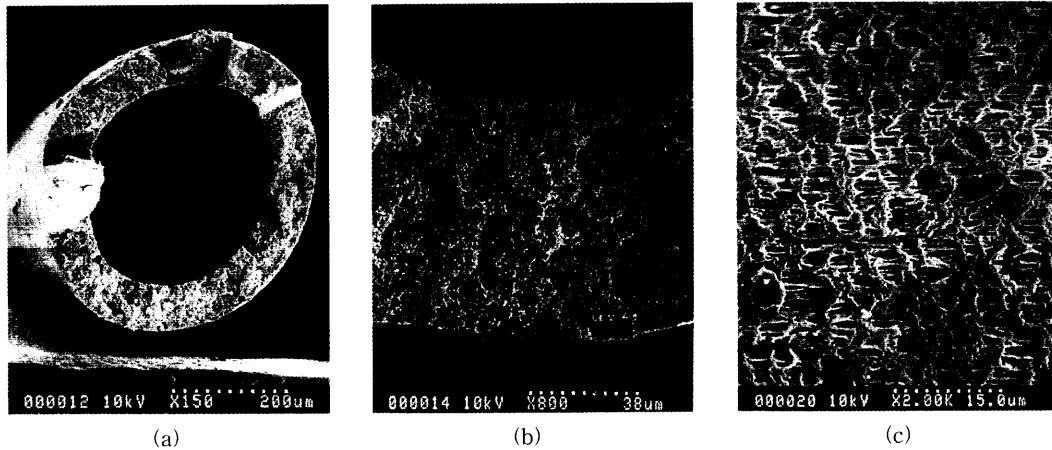


Fig. 2. Scanning image of FE-SEM for polyethylene hollow-fiber membrane used in the present work, (a) cross-sectional view, (b) magnified view of (a), and (c) side view on outer surface.

여기서, $\Delta V_s/\Delta p$ 는 압력변화에 따른 흐름전위 변화의 비, 유전상수 ϵ 은 진공에서의 유전율(vacuum permittivity : 8.854×10^{-12} C/V·m)과 상대유전율(relative permittivity)의 곱이고, λ_0 는 용액의 전기전도도(solution conductivity), λ_s 는 기공표면에서의 전기전도도(surface conductivity)인데, 기공표면에서의 전도도는 용액의 전도도에 비해 무시할 수 있는 양(λ_s/λ_0 이 대략 10^7 정도)이다. 식 (4)는 압력변화에 따른 흐름전위차 변화를 실험적으로 측정하면 멤브레인 제타전위를 산출할 수 있음을 의미하고 있다 [11,12].

2.2. 중공사 멤브레인과 모델 콜로이드

실험에 사용된 중공사는 친수성을 부여한 폴리에틸렌(polyethylene) 재질로서, 내경과 외경이 각각 $330 \mu\text{m}$ 와 $530 \mu\text{m}$ 이고, 평균 기공크기가 $0.4 \mu\text{m}$ 인 일본 Mitsubishi Chemical Co. 제품을 사용하였다. Figure 2의 단면과 표면에 대한 FE-SEM(HITACHI, S-

4200) 사진으로부터 매우 불규칙한 sponge 구조를 갖는 멤브레인 기공을 확인하였다. 중공사 멤브레인은 실험하기 전에 30분간 증류수를 여과시켜 세척하는 전처리로 친수성을 높여서 본 실험에 사용하였다.

모델 콜로이드 입자는 평균직경 $0.8 \mu\text{m}$ 인 폴리스타이렌(polystyrene) 라텍스 입자(10 wt%, Sigma Chemicals Co., MO)를 사용하였다. 입자표면의 SO_2 기에 의한 음이온성 폴리스타이렌 라텍스의 표면정전위(surface potential)와 표면전하밀도 등의 정전(electrostatics) 해석과, pH와 이온화세기에 따른 제타전위 거동은 앞서 제시한 바 있다[13]. 라텍스입자의 농도와 전해질 이온농도가 멤브레인 여과에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Table 1과 같이 콜로이드 용액을 준비하였다.

2.3. 실험장치 구성 및 방법

중공사 내부에서의 교차흐름 여과에 의해 길이방향에 따른 농도분극층의 성장정도와 입자들이 쌓인 케

Table 1. Conditions of colloidal suspension

	Latex conc. (ppm)	KCl conc. (mM)	Solution conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	*Debye length (nm)	Solution pH
Effect of latex concentration	10	1.0	1.46×10^2	9.64	5.9
	100				
	300				
Effect of ionic strength	100	0.1	1.74×10^1	30.51	
		1.0	1.46×10^2	9.64	
		10.0	1.42×10^3	3.05	

*Debye length (nm) = [solution ionic strength(M)]^{-1/2}/3.278

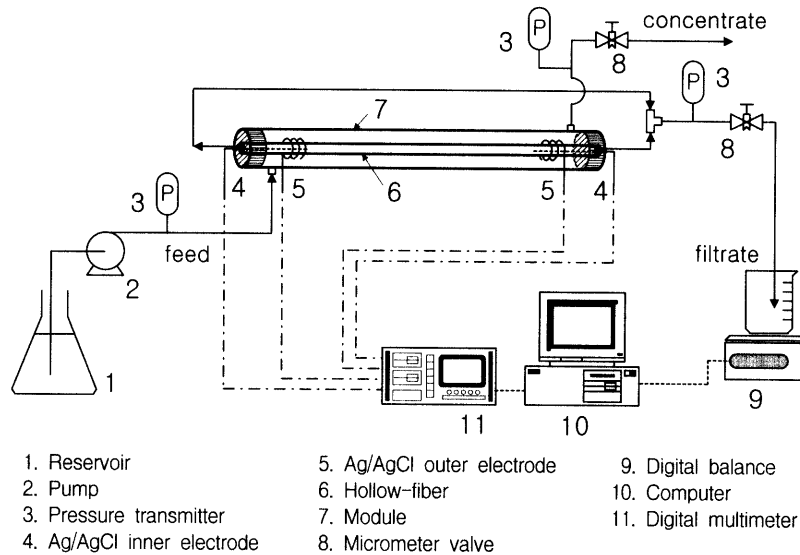


Fig. 3. Experimental setup for *in-situ* measurements of both local streaming potential and permeate flux.

이크층의 두께가 변하여 중공사 길이방향 지점에 따라 투과플럭스가 달라지는 것은 이미 잘 알려져 있다. 투과플럭스가 달라지면 어느 지점에 위치하는 기공에서의 계면동전기 흐름에 차이가 있게 되므로 흐름전위값에도 변화가 있으리라 예측할 수 있다. 본 연구에서는, 중공사 멤브레인의 투과플럭스와 길이방향 지점에 따른 흐름전위를 동시에 측정하기 위하여 Figure 3와 같은 시스템을 구성하였다. 흐름전위셀(streaming potential cell)은 내경 0.31 cm인 투명한 Tygon tube (Masterflex Co.) 모듈로 구성하였고, 멤브레인의 유효 표면적은 $1.17 (= \pi \times 0.053 \times 7) \text{ cm}^2$ 이었다.

전해질 이온은 시약급 KCl(Kanto Chemical Co.)을 사용하였고 NaOH 와 HCl을 소량 첨가하여 용액의 pH를 조절하였다. 흐름전위 측정에서 공급액(feed)과 여과액(filtrate)에서의 전해질 농도에 변화가 없어야 Nernst potential에 의한 차이가 없이 정확한 값을 얻을 수 있다. 본 연구에서는, 평균 기공크기가 전해질 이온인 KCl이 갖는 수력학적 직경보다 훨씬 큰 정밀여과 멤브레인을 선정하였으므로 전해질 농도는 일정하게 유지된다. 낮은 전해질 농도에서 용액의 pH가 3 보다 작을 경우에는 H⁺ 이온이 용액의 전기전도도에 영향을 주어서 데이터 해석에 곤란하였고, pH 10 이상에서는 전극에 손상을 주었다. 사용한 증류수는 역삼투 정수기(Elagastat Prima RO, UK)로 처리하여 전도도가 $2 \mu\text{S/cm}$ 이하였다.

Ag/AgCl 전극은 0.1 M HCl 수용액에 DC power

supply에 의한 0.4 mA/cm^2 의 전류밀도하에서 Ag 표면 위에 Cl을 산화침전(anodic deposition)시켜 준비하였다. 유동장의 교란이 없도록 직경이 $100 \mu\text{m}$ 로서 충분히 가는 Ag/AgCl 전극을 모듈 입구와 출구지점의 중공사 내부와 외부에 각각 설치하였다. 측정된 전위는 최소 유효측정범위가 $1 \times 10^5 \text{ mV}$ 인 초정밀 디지털 멀티미터(HP34401A, Hewlett-Packard Co.)를 통해 컴퓨터에 저장되었다. 각각의 압력에 대한 전위값은 최소 100개 이상이 측정되었고 이에 대한 평균값을 흐름전위로 선택하였다.

고성능 정밀유량펌프(solvent delivery pump M925, YoungLin Co.)로 라텍스입자 용액을 흐름전위셀의 shell-side에 공급하여 중공사 외부에서 내부로 여과되도록 하였다. 마이크로 밸브(micrometer capillary valve, Gilmont Co.)로 농축액(concentrate) 및 여과액의 유량을 조절하면서 압력변환기(pressure transmitter, Myung Sung Co.)로 기공 양단사이의 압력차를 계측하였다. 0.1~0.7 atm (오차는 $\pm 0.01 \text{ atm}$ 이내) 범위의 여러 압력에서 흐름전위를 측정하였다. 여과액 질량은 정밀전자저울(PG502, Mettler Toledo, UK)로 실시간으로 측정되어 흐름전위와 동시에 펜티엄급 PC에 저장되었고 5분 동안 수집된 여과액 질량으로부터 투과플럭스를 산출하였다. 라텍스 콜로이드 용액의 여과는 압력차 0.15 atm 조건에서 이루어졌고 용액의 여과에 따른 공급액의 농도 변화를 막기 위해서 농축액은 순환시키지 않았다. 각각의

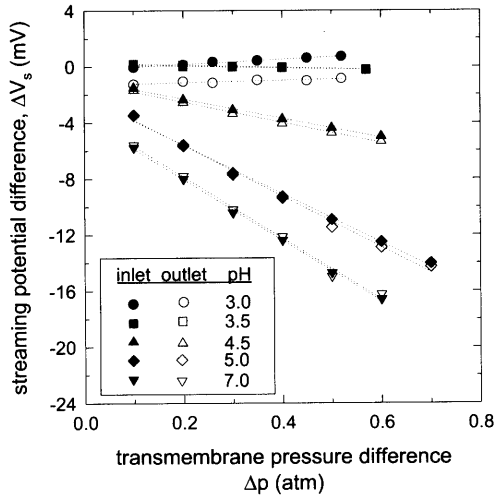


Fig. 4. Streaming potential versus transmembrane pressure difference with different pH at 1.0 mM KCl concentration for inlet as well as outlet positions.

실험에서 멤브레인 기공 내의 정상상태 흐름이 만족 되도록 2~3분의 안정화 시간을 두었다.

3. 결과 및 논의

중공사 길이방향에 따른 국부적인 흐름전위의 측정으로, 중공사 멤브레인 기공 표면에 대한 하전특성과 입자에 의한 멤브레인 오염에 대한 monitoring 목적을 이룰 수 있다. 교차흐름 방식에 의한 여과에 있어서 콜로이드 입자의 농도와 용액의 이온화세기가 중공사 멤브레인의 오염에 미치는 영향을 투과플럭스와 흐름전위의 관점에서 고찰하였다. 특히, 중공사 길이방향에 따른 입자 케이크층의 형성정도가 다르므로 모듈 입구와 출구지점에서의 흐름전위 변화를 함께 살펴보았다.

3.1. 중공사 기공의 표면하전 특성 결과

제타전위는 멤브레인 상부표면 및 기공과 전해질 용액에 분산된 입자간의 정전기적 성질을 대변하는 중요한 특성치로서, 제타전위를 알면 관계식에 의해 표면전하값을 산출할 수 있다. 멤브레인의 투과압력차 Δp 변화에 따른 흐름전위를 Figure 4에 나타내었는데, 여기서는 입자가 분산되어 있지 않은 전해질 이온 용액으로 케이크층이 형성되지 않기 때문에 입구와 출구지점에서의 차이는 볼 수 없다. 흐름전위값은 투과압력차가 증가할수록 선형적으로 증가하는 경향을

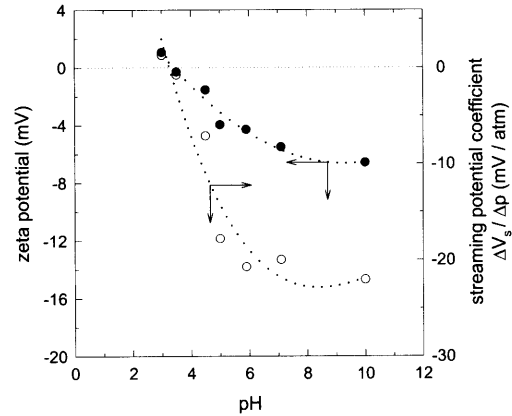


Fig. 5. The variations of streaming potential coefficient and membrane zeta potential with different solution pH at 1.0 mM KCl concentration.

보였는데, 이는 멤브레인 양단의 압력차가 증가하면 기공내의 확산층에 존재하는 상대이온들이 유체의 흐름 방향으로 더욱 많이 이동하기 때문이다. 즉, 기공 하단에서의 상대이온들의 축적에 의한 기공 상단과의 편재적인 전하분포는 흐름전위를 유발시키고, 이온 플럭스는 정상상태에서는 평형을 유지한다.

Figure 4의 투과압력차 변화에 따른 흐름전위 변화에 선형회귀(linear regression)법으로 각 pH에 대해서 기울기($\Delta V_s/\Delta p$)를 구하고 H-S 식을 이용하여 제타전위를 계산하였다. 중공사의 평균 기공크기에 비해 본 실험조건에 따른 Debye 길이가 상당히 작으므로 H-S 식의 적용이 있어 적어도 전기이중층의 중첩 등에 따른 오차영향은 없다고 보여진다. 기울기 부호가 바뀌는 것은 기공의 하전성이 바뀌는 것을 의미한다.

Figure 5에 KCl 1.0 mM 농도의 전해질 용액에서 pH 변화에 따른 흐름전위계수($= \Delta V_s/\Delta p$)와 제타전위를 같이 도시하였다. pH 변화는 멤브레인 표면 및 기공에서의 해리도를 변화시키고, 또한 확산 이중층(diffusive double layer)내의 상대이온의 분포를 변화시킨다[2]. 즉, pH가 증가할수록 증가된 작용기의 해리도가 흐름전위에 반영되어 제타전위가 크게 나왔고, 반면에 pH가 점차 감소할수록 흐름전위 및 제타전위가 감소하여 pH 3.3 부근에서 zero, 즉 등전점(isoelectric point)을 나타냈다. 폴리에틸렌과 같이 기본적으로 비이온성(non-ionic)이지만, pH가 등전점보다 낮으면 양전하를, 반면에 높으면 음전하로 하전되는 것은 친수화 영향과 전해질 용액 중에 포함된 이온들의 흡착 영향이 지배적인 것으로 사료된다[11,14]. 1.0 mM

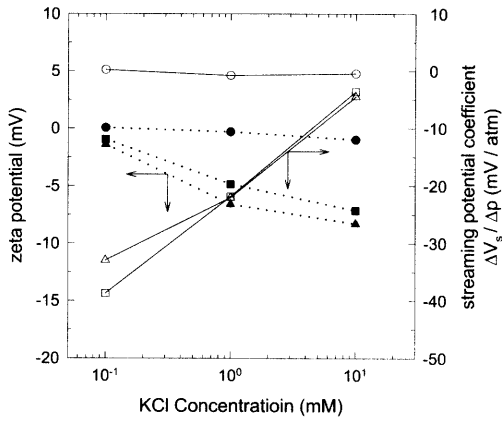


Fig. 6. The variations of streaming potential coefficient (open symbols) and membrane zeta potential (closed symbols) with different ionic strengths for pH of 3.5 (circles), 7.0 (squares), and 10.0 (triangle).

KCl 수용액에서 측정된 흐름전위의 기울기($\Delta V_s/\Delta p$)에서 산출된 폴리에틸렌 중공사 기공의 제타전위는 pH 3~10에 대해 약 1 ~ -7 mV의 범위에 있어서 비교적 약하게 하전되어 있음을 알 수 있다.

Figure 6에는 흐름전위와 제타전위의 변화를 KCl 용액의 이온화세기 영향에 대해서 나타냈는데, 중공사 모듈 입구와 출구지점에서의 차이는 Figure 5에서와 마찬가지로 거의 없다. 이온화세기가 증가하면 Debye 길이(즉, Debye double layer thickness)는 축소되므로, 멤브레인 기공의 확산 이중층에서 이동할 수 있는 이온의 양을 그만큼 감소시킨다[15]. 그 결과로, 용액이 투과되는 멤브레인 기공 양단의 흐름전위가 감소하게 된다. 그러나, H-S 식에 의해 계산된 제타전위는 KCl 농도가 증가할수록 용액의 전기전도도(conductivity)의 영향으로 반대로 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, pH가 증가할수록 제타전위의 크기는 전반적으로 증가하였고, 등전점 부근인 pH 3.5에서는 이온화세기 변화에 대한 흐름전위와 제타전위의 변화는 상대적으로 적었고 모두 zero에 근접한 값을 나타낸 것은 Figure 5에서와 같다.

3.2. 국부적인 흐름전위의 측정과 콜로이드 입자에 의한 멤브레인 오염의 모니터링 결과

입자와 멤브레인 표면간의 상호작용이 멤브레인 오염 정도를 조절하는데, 같은 전하를 가지면 상호간에 반발력이 작용하여 오염이 감소될 수 있다[16]. 친수화된 폴리에틸렌 중공사의 제타전위 실험 결과는 멤

브레인 표면이 음전하로 하전되어 있고, 전기영동 결과에서는 라텍스입자도 음이온으로 하전된 것으로 나타났다. 본 실험에서 라텍스입자의 배제율은 완전배제인 95% 이상으로서 유입되는 입자들은 모두 멤브레인 표면위에 쌓여 케이크층을 형성함을 알 수 있다.

용액내의 라텍스 입자의 농도변화에 따른 투과플럭스와 흐름전위의 변화 거동을 관찰하기 위해 pH 5.9, KCl 1.0 mM 전해질 용액에 라텍스 입자 농도를 10, 100, 300 ppm으로 변화시켰다. 입자의 농도가 증가하면 케이크층이 빨리 성장하면서 투과저항이 증가하여 다공성 매질을 통한 유체흐름을 기술한 Darcy 법칙에 의해 투과플럭스가 감소됨을 예측할 수 있다. 시간에 따른 투과플럭스 결과인 Figure 7a와 같이, 입자 농도가 증가할수록 투과플럭스는 급격히 감소하였고 여과시간에 대해 일정한 플럭스를 나타내는 한계플럭스(limiting flux)에 더 빨리 도달하는 경향을 보였다. Figure 7b의 투과플럭스와 동시에 측정된 흐름전위에서 입구부와 출구지점에 약간의 차이가 있는데, 시간이 경과할수록 그 차이는 더욱 커지는 경향을 보인다. 이는 시간이 경과함에 따라 출구쪽으로 갈수록 입자 케이크층이 더욱 두껍게 형성되는 현상을 간접적으로 의미하는 것이다. 앞서의 연구에서는 투과플럭스가 감소되면 흐름전위가 감소하였으나[13], 본 실험에서는 입자 농도가 증가할수록 흐름전위가 증가하였다. 이는 확산층에서의 이온흐름의 세기보다 멤브레인 표면에 쌓인 라텍스 입자의 전하량이 기공의 흐름전위에 더욱 큰 영향을 주어 케이크층이 성장할수록 흐름전위가 증가한 것으로 생각된다.

콜로이드 용액의 라텍스 입자 농도가 100 ppm이고 pH 5.9인 조건에서 전해질 KCl 농도를 0.1, 1, 10 mM로 변화시켰을 때, 투과플럭스와 흐름전위에 미치는 이온화세기의 영향을 Figure 8a와 8b에 각각 나타냈다. Figure 8a에서 KCl 농도 증가에 따라 Debye 길이가 감소하여 케이크층이 치밀해지고 이로 인해 케이크층 저항이 커져 투과플럭스가 감소되었다. 반대로 이온화세기가 감소하면 입자들간의 정전 상호작용이 증가하여 케이크층의 공간 채널이 넓어져서 투과플럭스 증가를 가져온다[17]. KCl 농도 변화에 따른 이같은 투과플럭스 거동은 평판형 멤브레인에 대한 다른 연구에서도 찾아볼 수 있다[18,19]. Figure 8b에서 여과시간에 따른 흐름전위는 케이크층 형성으로 증가하다가 점차 일정한 값으로 수렴하였고, 이온화세기가 증가할수록 멤브레인 기공내의 Debye 이중층의 축소로 흐름전위는 낮아졌다. 치밀한 케이크층이 형성되는 10 mM KCl 용액에서는 여과시간에 따른 흐름전위 변화가 작았는데, 이는 이온화세기가 증가할수록 흐름

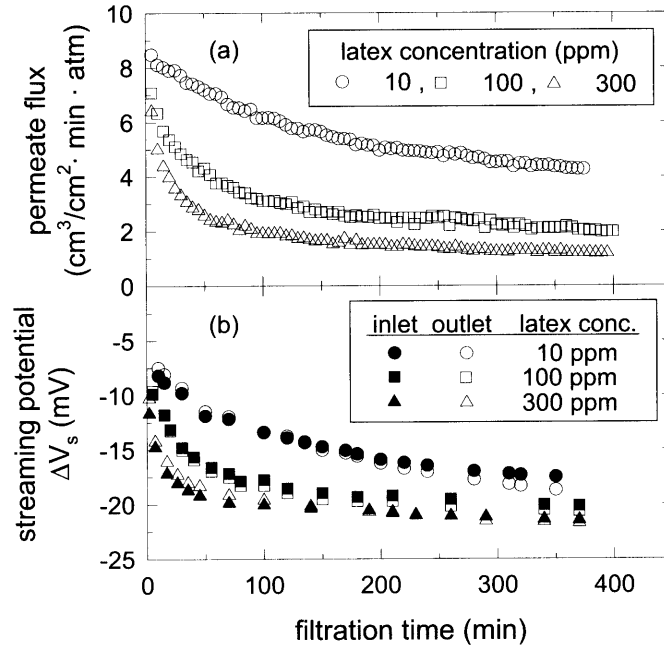


Fig. 7. Changes in the (a) permeate flux and (b) local streaming potential during the crossflow filtration as a function of latex concentration.

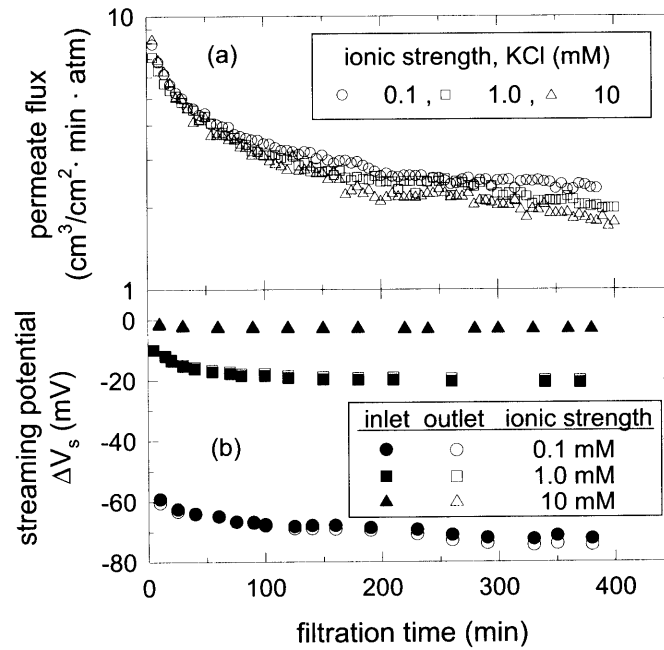


Fig. 8. Changes in the (a) permeate flux and (b) local streaming potential during the crossflow filtration as a function of ionic strength.

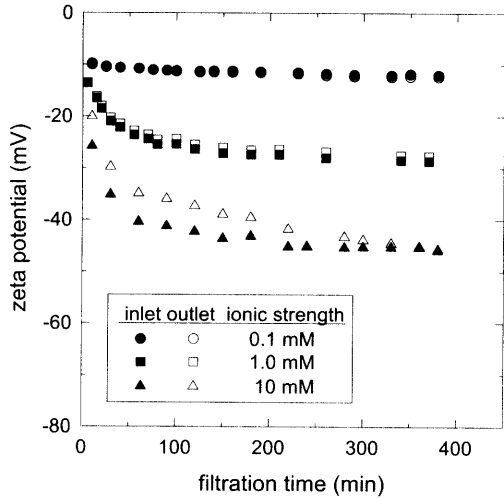


Fig. 9. Changes in the local zeta potential during the crossflow filtration as a function of ionic strength.

전위가 낮아지고 치밀한 케이크층으로 투과플럭스의 영향이 상대적으로 감소된 것으로 해석된다. 그러나 이온화세기가 증가함에 따른 용액의 전기전도도 영향으로 흐름전위와 달리 제타전위는 Figure 9에서와 같이 증가하였다. 전기전도도 영향이 고려된 한층 정확한 H-S 식의 보정에 대해서는 향후 계속적인 연구가 필요하다.

4. 결론

중공사 기공에 대한 하전 특성과 교차흐름 방식의 중공사 멤브레인 여과에서 발생하는 오염 거동을 파악하고자, 계면동전기 원리를 적용하여 콜로이드 입자 농도와 전해질 이온농도의 영향에 대해서 관측하였다. 여과 시간에 따른 투과플럭스와 흐름전위 변화를 동시에 측정함과 아울러 케이크층이 형성되는 과정에서 멤브레인 모듈 입구와 출구지점의 국부적인 흐름전위 변화로부터 두 결과의 상관관계를 해석하였다. 모델 멤브레인으로서 친수화 처리된 폴리에틸렌 중공사 멤브레인을, 모델 콜로이드 입자로 음이온으로 하전된 폴리스타이렌 소재의 라텍스를 선정하여 실험을 수행하였다. 기공표면과 용액의 입자간의 정전기적 특성을 파악하기 위해 KCl 전해질 용액에서 투과압력차 변화에 따른 흐름전위를 측정하였고, 일반적인 H-S 식을 이용하여 주어진 pH에 대한 멤브레인 제타전위를 산출하였다.

일정한 이온화세기를 갖는 용액 조건에서 유입되는

콜로이드 입자의 농도가 증가할수록 케이크층의 활발한 성장으로 인해 투과플럭스는 급격히 감소하였고, 흐름전위는 표면에 쌓인 하전된 라텍스 입자의 영향으로 증가하는 경향을 보였다. 중공사 모듈 입구와 출구에서의 흐름전위값의 차이는 중공사 길이방향에 따라 입자 케이크층의 성장정도가 다르기 때문에 이는 투과플럭스에도 차이를 가져왔다. 용액의 이온화세기를 변화시킨 결과, 이온농도가 증가할수록 투과플럭스와 흐름전위가 모두 감소하는 현상을 보였다. 여기서, 투과플럭스 감소는 라텍스 입자들 주위의 정전기적 Debye 이중층의 축소에 따른 입자 케이크층 공극율의 감소에 의한 것이고, 흐름전위가 감소하는 현상은 멤브레인 기공 채널에 형성된 확산 이중층의 축소에 기인한 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는, 한국과학재단의 특정기초연구사업(R01-2001-00411)의 일부지원과 KIST 미래원천연구(2E16411)의 지원으로 수행되었음을 밝힌다.

사용기호

- E : electric field strength [V/m]
- I : electrical current [A]
- l : pore length [m]
- p : pressure [N/m²]
- R : pore radius [m]
- r : radial distance [m]
- r' : distance from the wall [m]
- V_s : streaming potential [V]
- v : permeate flux, fluid velocity [m/sec]

Greek letters

- ε : dielectric constant [Coul/V m]
- ζ : zeta potential [V]
- η : viscosity of the solution [Kg/m sec]
- λ_o : bulk solution conductivity [S/m]
- λ_s : surface conductivity [S]
- ρ_c : volume charge density [Coul/m³]

참 고 문 헌

1. M. Nyström and H. Zhu, "Characterization of cleaning results using combined flux and

- streaming potential methods", *J. Membrane Sci.*, **131**, 195 (1997).
2. A. Szymczyk, A. Pierre, J. C. Reggiani, and J. Pagetti, "Characterisation of the electrokinetic properties of plane inorganic membranes using streaming potential measurements", *J. Membrane Sci.*, **134**, 59 (1997).
 3. A. Nabe, E. Staude, and G. Belfort, "Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions", *J. Membrane Sci.*, **133**, 57 (1997).
 4. T. Jimbo, M. Higa, N. Minoura, and A. Tanioka, "Surface characterization of poly(acrylonitrile) membranes graft-polymerized with ionic monomers as revealed by ζ potential measurement", *Macromolecules*, **31**, 1277 (1998).
 5. D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich, and M. Guiver, "Tangential flow streaming potential measurements: Hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes", *J. Membrane Sci.*, **145**, 211 (1998).
 6. T. G. M. van de Ven, "The capture of colloidal particles on surfaces and in porous material: basic principles", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **138**, 207 (1998).
 7. M. Nyström, A. Pihlajamäki, and N. Ehsani, "Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements", *J. Membrane Sci.*, **87**, 245 (1994).
 8. N. L. Bolay and A. Ricard, "Streaming potential in membrane processes: Microfiltration of egg proteins", *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 154 (1995).
 9. L. Ricq, A. Pierre, J.-C. Reggiani, S. Zaragoza-Piqueras, J. Pagetti, and G. Daufin, "Effects of proteins on electrokinetic properties of inorganic membranes during ultra- and micro-filtration", *J. Membrane Sci.*, **114**, 27 (1996).
 10. R. J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications", Academic Press, New York (1981).
 11. K. J. Kim, A. G. Fane, M. Nyström, A. Pihlajamäki, W. R. Bowen, and H. Mukhtar, "Evaluation of electroosmosis and streaming potential for measurement of electric charges of polymeric membranes", *J. Membrane Sci.*, **116**, 149 (1996).
 12. W. R. Bowen, J. I. Calvo, and A. Hernandez, "Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration", *J. Membrane Sci.*, **101**, 153 (1995).
 13. S. Y. Lee, M.-S. Chun, and J.-J. Kim, "The behavior of membrane potential changes during filtration of latex colloids", *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 173 (2000).
 14. D. B. Burns and A. L. Zydney, "Buffer effects on the zeta potential of ultrafiltration membranes", *J. Membrane Sci.*, **172**, 39 (2000).
 15. M. J. Ariza, A. Canas, and J. Benavente, "Electrokinetic and electrochemical characterizations of porous membranes", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **189**, 247 (2001).
 16. M. Meireles, P. Aimar, and V. Sanchez, "Effects of protein fouling on the apparent pore size distribution of sieving membranes", *J. Membrane Sci.*, **56**, 128 (1991).
 17. W. R. Bowen, H. N. S. Yousef, and J. I. Calvo, "Dynamic crossflow ultrafiltration of colloids: A deposition probability cake filtration approach", *Separation Purification Technol.*, **24**, 297 (2001).
 18. R. S. Faibish, M. Elimelech, and Y. Cohen, "Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation", *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 77 (1998).
 19. M.-S. Chun, G.-Y. Chung, and J.-J. Kim, "On the behavior of the electrostatic colloidal interaction in the membrane filtration of latex suspensions", *J. Membrane Sci.*, **193**, 97 (2001).