

콜로이드 용액의 한외여과에서 자연대류 불안정 흐름의 막성능 개선 효과

조윤주·염경호[†]

충북대학교 공업화학과

(2011년 3월 8일 접수, 2011년 3월 21일 수정, 2011년 3월 21일 채택)

Improvement of Membrane Performance by Natural Convection Instability Flow in Ultrafiltration of Colloidal Solutions

Youn-Joo Cho and Kyung-Ho Youm[†]

Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

(Received March 8, 2011, Revised March 21, 2011, Accepted March 21, 2011)

요약: 실리카 콜로이드 용액의 한외여과에서 중력 방향에 대한 막모듈의 위치(경사각) 변화에 따라 발생하는 자연대류 불안정 흐름이 막오염 형성 감소에 미치는 효과를 규명하였다. 막표면에 케이크 층을 형성함으로써 막투과 플럭스의 감소를 발생시키는 실리카 입자(평균 크기 = 7, 12, 22, 50 및 78 nm)가 함유된 5가지 종류의 콜로이드 용액을 사용하여 중력 방향에 대한 막모듈의 위치(경사각 = 0~180°)에 따른 막투과 플럭스 변화를 교반이 없는 회분식(dead-end) 한외여과 실험을 통해 측정하였다. 자연대류 불안정 흐름 발생이 막성능에 미치는 효과는 플럭스 향상도(E_f)로서 평가하였다. 상대적으로 크기가 작은 실리카 입자(7, 12 및 22 nm)가 함유된 콜로이드 용액의 한외여과에서는 막모듈의 경사각이 커짐에 따라 자연대류 불안정 흐름 발생의 강도가 증가하였으며, 동일한 경사각에서 실리카 입자의 크기가 작을수록 자연대류 불안정 흐름의 발생 정도가 더 크게 나타났다. 자연대류 불안정 흐름의 발생은 막표면에 형성된 실리카 케이크층의 벌크 용액으로의 역이동(back transport)을 유발시킴으로써 플럭스 향상의 막성능 개선 효과를 나타내었다. 그러나 상대적으로 크기가 큰 실리카 입자(50 및 78 nm)가 함유된 콜로이드 용액의 한외여과에서는 자연대류 불안정 흐름 발생이 나타나지 않았다. 이 결과로부터 실리카 입자의 크기가 자연대류 불안정 흐름의 발생 강도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

Abstract: We studied the effects of induction of natural convection instability flow (NCIF) according to the gravitational orientation (inclined angle) of the membrane cell on the reduction of membrane fouling in ultrafiltration (UF) of colloidal silica solutions. Five colloidal silica solutions with different silica size (average size = 7, 12, 22, 50 and 78 nm) were used as UF test solutions. The silica particles in colloidal solutions form cakes on the membrane surface thereby causing severe reduction in the flux. The UF performance according to the gravitational orientation of the membrane cell (from 0 to 180° inclined angle), was examined in an unstirred dead-end cell. We evaluate the effects of NCIF on membrane performance as the flux enhancement (E_f). In the dead-end UF of smaller size (7, 12 and 22 nm) silica colloidal solutions, changing the gravitational orientation (inclined angle) of the membrane cell induces NCIF in the membrane module and higher inclined angle and smaller size silica colloidal solution offer more stronger NCIF. This induced NCIF enhances back transport of the deposited silica solutes away from the membrane surface, therefore gives for the improvement of permeate flux. But in UF of more larger size (50 and 78 nm) silica colloidal solutions, NCIF effects are not appearing. These results suggest that the size of colloidal particle affects the extent of NCIF occurrence.

Keywords: ultrafiltration, natural convection instability, membrane fouling, reduction of fouling, flux enhancement, colloidal silica solution

[†]주저자(e-mail: khyoum@cbnu.ac.kr)

1. 서론

한외여과(ultrafiltration)는 대표적인 압력추진 막분리법의 하나로서 세공 크기가 약 10~500 Å 범위인 막을 사용하여 분자량이 수십만에서 수백만에 이르는 물질의 분리에 주로 활용되고 있다. 그러나 한외여과로 거대 분자량을 갖는 유기물과 콜로이드 용액을 분리할 경우 발생하는 가장 큰 문제점은 막에 의해 분리된 물질이 막표면에 가역적으로 누적되는 농도분극(concentration polarization) 현상과 누적된 이들 물질이 막과의 상호 작용에 의해 막표면 또는 막세공 내에 비가역적으로 침적되는 막오염(membrane fouling) 현상이 일어난다는 점이다. 특히 막오염의 발생으로 막세공의 일부 혹은 전체가 막히게 되면 막이 갖는 본래의 물질 분리능(rejection property)이 변화되며 또한 막투과 플럭스(membrane flux)가 급속히 감소하게 된다. 따라서 막오염 형성의 유발인자 해석과 이의 효과적인 제어 또는 억제에 대한 연구는 막분리 기술의 태동 이래 주요 연구과제가 되어 왔다[1,2]. 막오염의 유발인자로는 1) 분리대상 용액의 물리적·화학적 특성(농도, pH, 이온강도, 염존재 여부 등), 2) 막의 특성(hydrophobicity, 전하량 및 표면 거칠기, 다공도, 세공크기 및 분포 등), 3) 조작조건(온도, 압력차, 도입액 유속 등)의 3가지 인자로 대별할 수 있으며, 이들 인자에 의한 막오염 유발 정도를 Marshall 등[3]이 종합하여 총설로 발표한 바 있다.

막오염 형성에 영향을 미치는 인자가 매우 다양하기 때문에 막오염 진행과정의 해석과 각 유발인자들이 막오염 형성에 미치는 정도를 측정하는 실험에는 상당한 어려움이 있다. 몇몇 연구자들[4-6]은 일반적인 막여과 실험법인 일정-압력(constant-pressure) 상태에서 조작시간에 따른 막투과량 변화를 측정하는 방법 대신 일정-플럭스(constant-flux)를 유지한 상태에서 시간에 따른 막모듈 내의 압력(TMP) 변화를 측정하는 실험법을 제안하였다. 일정-플럭스 실험법은 용액의 펌프수송 및 막투과 선속에 의한 전단력(shear)의 영향을 실험과정 중 항상 일정하게 유지시킬 수 있다는 장점이 있어 막오염 정도의 측정에 보다 합리적인 실험법으로 알려져 있다.

한편 막오염 발생을 제어 또는 억제할 수 있는 방법으로는 크게 1) 분리대상 물질의 전처리법, 2) 막의 주기적 세정법, 3) 막 표면특성의 친수화 개질법, 4) 막모듈 유로내의 흐름특성 개선법의 4가지 방법으로 대별할

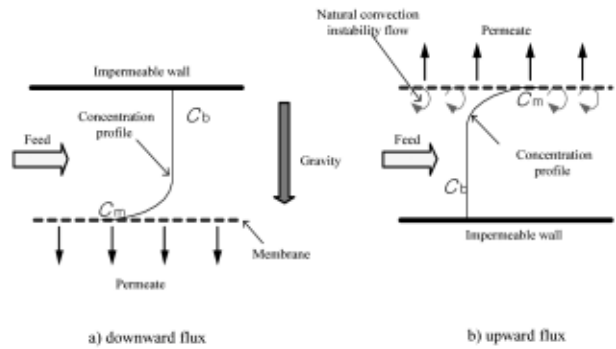


Fig. 1. Occurrence of natural convection instability flow in membrane module.

수 있다[7]. 이들 방법 중 막모듈 유로 내의 흐름특성 개선법-막모듈 유로 내의 흐름상태를 난류로 유지하기 위해 도입액의 유량을 증가시키거나 막모듈 내에 인위적으로 난류 촉진물을 삽입시키는 방법은 막분리 공정의 실제 운전엔 널리 활용되고 있다. 그러나 이들 방법은 도입액의 유량 증가에 따른 동력비 상승을 감수해야 하며, 단백질 등과 같은 생리활성 물질의 경우에는 유량 증가에 따른 전단력에 의해 쉽게 변성이 일어날 수 있으므로 최적 도입유량의 결정이 요구된다. 한편 막모듈 내 난류 촉진물 삽입은 막표면의 손상을 유발하거나 추가적인 압력강하를 발생시키는 문제점이 있다.

막모듈 유로 내의 흐름특성 개선법이 갖는 문제점을 해결하기 위한 대안으로서 난류 흐름 대신 유로 내에 불안정 흐름(instability flow) 상태를 유발시키는 방법들이 연구되고 있다[8,9]. 특히 막모듈 내에 자연대류 불안정 흐름(natural convection instability flow, NCIF)을 발생시키는 방법이 주목을 받고 있다[10,11]. NCIF는 농도분극층에서의 용액 밀도차를 이용해 발생시킬 수 있는데, 단지 막모듈의 중력에 대한 방향을 변화시켜 밀도가 높은 용액을 밀도가 낮은 용액 위에 위치시키는 밀도역전(density inversion)을 통해 유발할 수 있다. Fig. 1(a)에서와 같이 기존의 막모듈에서는 일반적으로 막이 중력방향으로 위치하며 이에 따라 막투과액은 하향(downward)으로 투과하게 된다. 이 때 막표면 용액의 농도는 농도분극 현상 때문에 상당히 커지게 된다. 그러나 Fig. 1(b)와 같이 막모듈을 180° 회전시켜 막의 위치를 중력의 반대방향으로 향하게 하면 막투과액은 상향(upward)으로 투과하며, 모듈 내에서는 농도가 높은 막표면 용액이 농도가 낮은 용액 위에 위치하는 밀도역전이 발생하게 되며, 이로 인해 NCIF가 발생

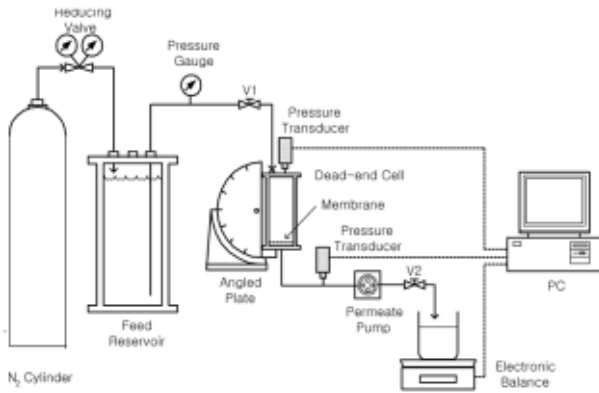


Fig. 2. System set-up for dead-end ultrafiltration experiment.

된다. 이 NCIF는 막표면 용액으로부터 벌크(bulk)용액 방향으로의 물질이동을 촉진시키므로 막오염 형성 억제에 상당한 효과가 있다.

본 연구팀은 다당류 및 단백질 용액의 한외여과에서 막모듈 내에 유발된 NCIF가 막표면에서 벌크용액 방향으로의 물질전달을 촉진시키므로 농도분극과 막오염 제어에 상당한 효과가 있는 것으로 보고한 바 있다[11]. 그러나 입자상 용액을 대상으로 한 막여과계에서 NCIF 발생이 막오염 형성 억제에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구는 아직 보고된 바가 없다.

이에 본 연구에서는 나노 크기를 갖는 콜로이드 용액의 한외여과 시 NCIF 발생이 막성능 개선(플럭스 향상)에 미치는 효과를 연구하였다. 이를 위해 한외여과의 분리대상 물질로 입자 크기가 다른 5가지 종류 실리카 콜로이드 용액을 사용하였으며, 회분식(dead-end) 막모듈의 중력에 대한 위치를 하향(0°)로부터 상향(180°)으로 변화시켜 막모듈 내에 발생시킨 NCIF의 강도가 막성능 개선에 미치는 효과를 투과 플럭스 향상도로서 정량화하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실험에 사용된 한외여과 막은 polyethersulfone (PES) 평막으로서 분획 분자량(MWCO)이 10,000 Dalton인 Minitan-S-PBGC (미국, Millipore Co.)막을 사용하였다. 한외여과의 분리대상 물질로는 미국 Dupont사와 일본 Nissan사의 5가지 종류 실리카 콜로이드 용액을 사용하였다. 실리카 콜로이드 용액의 특성을 Table 1에 나타

Table 1. Properties of Colloidal Silica Solutions

Property Type	Mean particle size (nm)	Particle shape	Silica content (wt%)	Stable pH
SM (Dupont Co.)	7	sphere	30	10
HS-30 (Dupont Co.)	12	sphere	50	9.8
TM (Dupont Co.)	22	sphere	30	9
XL (Nissan Co.)	50	sphere	40.5	9.6
ZL (Nissan Co.)	78	sphere	40.4	9.6

내었다. 각각의 콜로이드 용액에 포함된 실리카 입자의 크기는 평균 7, 12, 22, 50, 78 nm이었다. 콜로이드 용액의 안정한 상태를 유지하기 위해 0.1 N NaOH와 HCl 수용액을 사용하여 pH를 조절하였으며, 초순수를 사용하여 1 g/L의 농도로 희석시켜 한외여과 실험에 사용하였다. 콜로이드 용액 내 실리카 농도는 UV/Vis 분광광도계(Kontron Co. Model UVICON 860)로 파장 200 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다. 모든 실험에 대해 도입액 및 투과액 중의 실리카 농도를 UV/Vis 분광 광도계로 측정하여 사용된 한외여과 막의 실리카 배제도(rejection)를 계산한 결과 배제도가 98% 이상으로 Minitan-S-PBGC막에 의해 실리카 입자가 완전히 배제됨을 확인하였다.

2.2. 실험장치

한외여과 장치 시스템을 Fig. 2에 나타내었다. 전체 시스템의 압력은 압축질소를 사용하여 조절하였으며, 막모듈의 경사각을 변화시킬 수 있는 SUS 재질의 판(angled plate)을 제작하여 이 판에 내용적 130 mL, 유효 막면적 15.7 cm²인 회분식 막모듈을 고정시켜 중력에 대한 위치 변화가 가능하도록 하였다.

막모듈의 용액 도입부와 투과부에 각각 압력전달계(독일, Labom Co., Model CB 1020)를 설치하여 도입액과 투과액 간의 압력차(TMP)를 측정하였고 투과 플럭스는 전자저울(일본, AND Co., Model FX-3000)로 막투과 액량을 측정하여 계산하였으며, 압력전달계와 전자저울의 측정값은 컴퓨터에 실시간으로 저장하였다. 도입액의 온도는 내용적 약 5 L인 용액 저장조를 향한

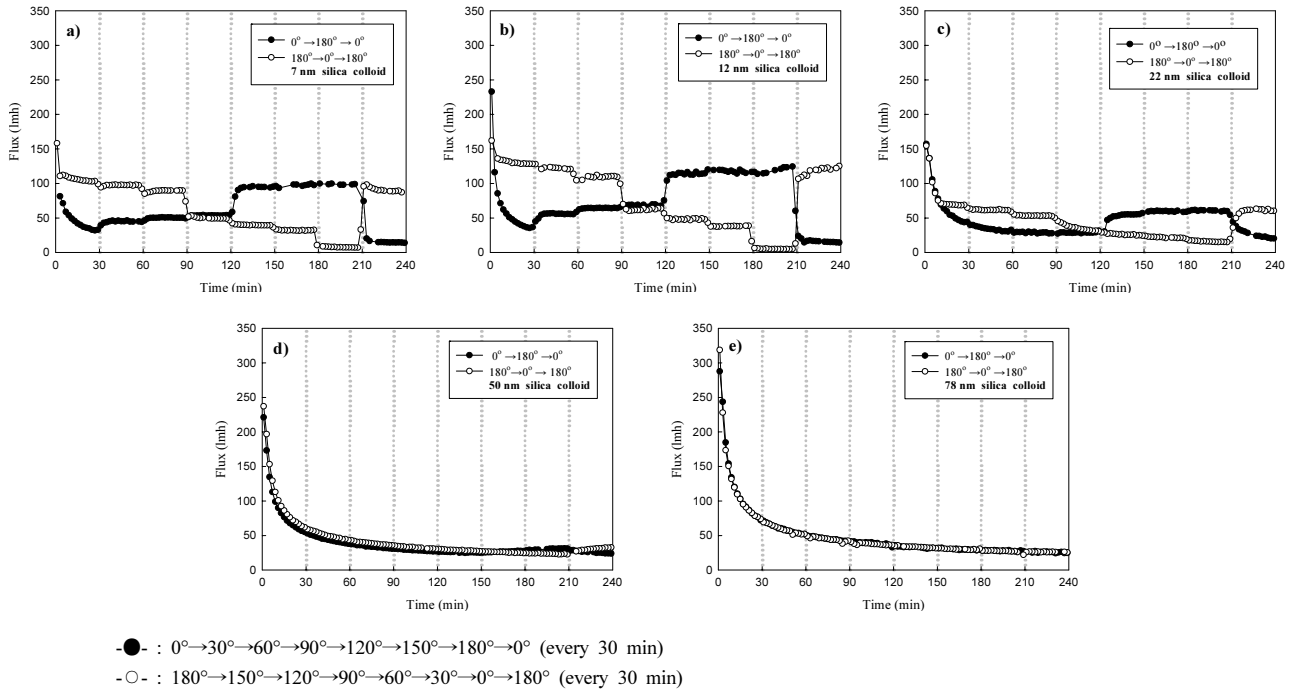


Fig. 3. Permeate flux behaviors during successive change of module inclination angle (Feed concentration = 1 g/L, TMP = 200 kPa).

조 내에 설치하여 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도로 일정하게 유지하였다.

2.3. 실험방법

일정-압력 한외여과 실험을 수행하여 조작시간에 따른 투과 플럭스 변화를 측정하였다. 일정-압력 실험은 저장조 내의 용액을 압축질소로 가압하여 항상 일정한 압력이 시스템 전체에 유지된 상태에서 수행되었다. 일정-압력상태에서 NCIF의 발생에 따른 플럭스의 변화를 측정하기 위해 5가지 종류 실리카 콜로이드 용액 모두에 대해 TMP 200 kPa, 공급액 농도 1 g/L의 조건에서 막모듈의 중력에 대한 위치(경사각)를 매 30분당 30°간격으로 0°에서 180°로 또는 180°에서 0°로 변화시키면서 막투과 액량의 변화를 측정하였다. 또한 TMP 200 kPa, 공급액 농도 1 g/L의 조건에서 막모듈의 경사각을 0°, 45°, 90°, 135°, 180°로 일정하게 고정시켜 2시간 동안 한외여과 실험을 수행하였으며, 실리카의 평균 크기가 7, 22, 78 nm인 콜로이드 용액에 대해서는 0°과 180°의 경사각에 대해 24시간 동안 플럭스 측정 실험을 수행하였다. 투과 플럭스는 2분 간격으로 전자저울로 막투과 액량을 측정하고 이를 순수의 밀도로 나누어

투과액 부피로 환산한 후 다시 유효 막면적으로 나누어 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

자연대류 불안정 흐름(NCIF)의 발생이 막성능에 미치는 영향을 즉시적으로 알아보기 위해 막모듈의 경사각을 한외여과 실험 시작 후 30분 간격으로 30°씩 0°에서 180° 또는 180°에서 0°로 변화시켜 가면서 측정된 투과 플럭스 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과 실리카 입자의 크기가 7, 12, 22 nm인 경우[Figs. 3(a), 3(b), 3(c)]에는 막모듈의 경사각이 증가할수록 NCIF 발생이 커져 플럭스가 증가하였으며, 동일한 막모듈 경사각에서는 실리카 입자의 크기가 작을수록 플럭스 값이 더 크게 나타났다. 그러나 실리카 입자의 크기가 50, 75 nm인 경우[Figs. 3(d), 3(e)]에는 막모듈의 경사각에 따른 플럭스 증가가 나타나지 않았다.

막모듈의 경사각 변화에 따른 NCIF 발생에 의한 플럭스 증가를 보다 정량적으로 평가하기 위해 TMP 200 kPa, 공급액 농도 1 g/L의 조건에서 경사각을 0°, 45°, 90°, 135°, 180°로 고정시킨 상태에서 5가지 콜로이드

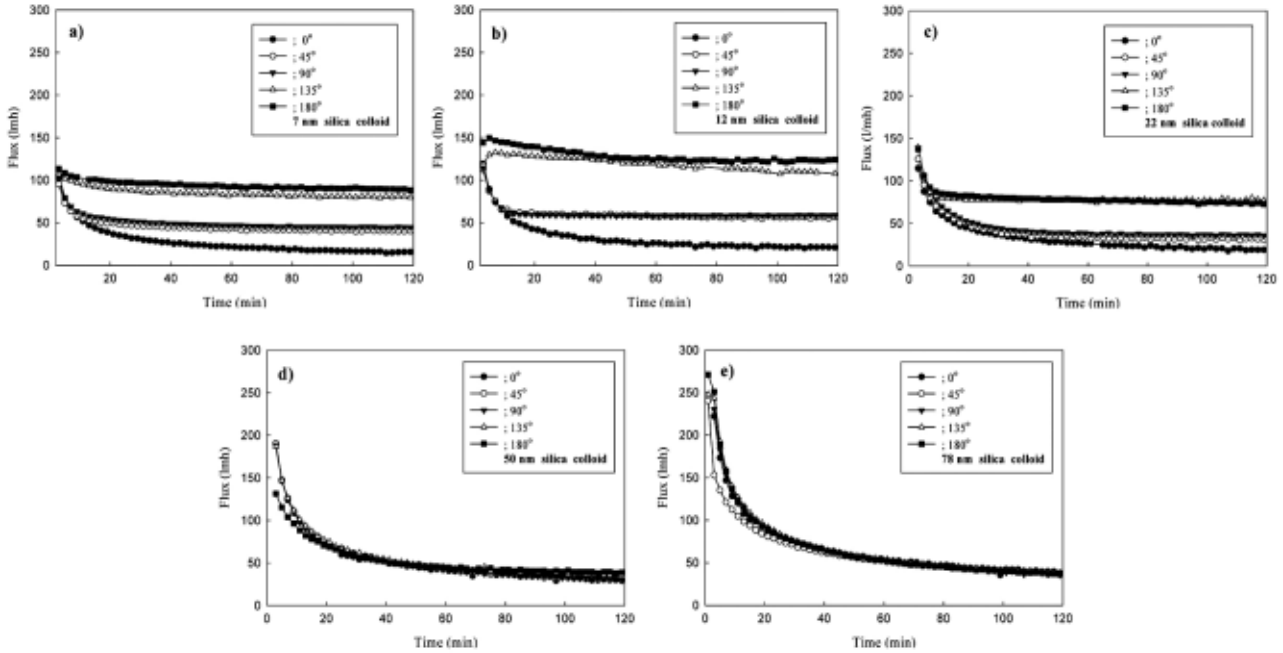


Fig. 4. Permeate flux behaviors for 2 hrs operation at different module inclination angle (Feed concentration = 1 g/L, TMP = 200 kPa).

용액을 대상으로 2시간 동안 한외여과 실험을 수행하여 측정된 플럭스 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 실리카 입자의 크기가 7, 12, 22 nm인 경우[Figs. 4(a), 4(b), 4(c)] 막모듈의 경사각이 증가함에 따라 NCIF의 발생으로 인한 플럭스의 증가가 뚜렷하게 나타났으며, 특히 경사각 135° 및 180°에서의 플럭스 증가가 가장 컸다. 그러나 실리카 입자의 크기가 50, 75 nm인 경우[Figs. 4(d), 4(e)]에는 경사각에 따른 플럭스 증가가 나타나지 않았다.

Fig. 4의 결과로부터 플럭스 향상도(flux enhancement, E_i)를 계산하여 이를 실리카 입자의 크기가 7, 22 및 78 nm인 콜로이드 용액에 대해 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 플럭스 향상도 E_i 는 특정 조작시간에서 0°가 아닌 경사각에서의 플럭스 값 J 를 0°에서의 플럭스 값 J_0 로 나눈 값($E_i = J/J_0$)으로 정의된 것이다. 이 결과 실리카 입자의 크기가 가장 작은 7 nm 콜로이드 용액의 경우[Fig. 5(a)] 막모듈의 경사각이 증가함에 따라 NCIF에 의한 플럭스 향상도가 1 이상의 값을 나타내었으며, 특히 NCIF 발생이 가장 큰 180°에서의 2시간 경과 후 플럭스는 NCIF 발생이 없는 0°에서의 플럭스에 비해 약 3.8배(투과액량 역시 3.8배) 증가하였다. 실리카 입자의 크기가 22 nm인 콜로이드 용액의 경우[Fig.

5(b)] 모든 경사각에서의 플럭스 향상도 값은 7 nm 콜로이드 용액의 경우보다 작았으며, 2시간 경과 후 180°에서의 플럭스는 0°에서의 플럭스에 비해 약 2.3배 증가하였다. 그러나 실리카 입자의 크기가 가장 큰 75 nm 콜로이드 용액의 경우[Fig. 5(c)]에는 모든 경사각에서 NCIF의 발생에 따른 플럭스 향상이 없었다.

장시간의 한외여과 조작 시에도 NCIF 발생에 따른 플럭스 향상 효과가 지속되는지를 알아보기 위해 실리카 입자의 크기가 7, 22, 78 nm인 3종류 콜로이드 용액에 대해 TMP 200 kPa, 공급액 농도 1 g/L의 조건에서 막모듈의 경사각을 0°와 180°로 고정시킨 상태에서 24 시간 동안의 플럭스 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과 실리카 입자의 크기가 7 및 22 nm인 경우 NCIF 발생에 따른 플럭스 증가가 조작시간 전체에 걸쳐 지속됨을 알 수 있었으며, 실리카 입자의 크기가 78 nm인 경우에는 NCIF의 발생에 따른 플럭스 향상이 없었다.

이상의 결과를 요약하여 정리하면 상대적으로 크기가 작은 실리카 입자(7, 12, 22 nm)가 함유된 콜로이드 용액의 한외여과에서는 막모듈의 경사각이 커짐에 따라 자연대류 불안정 흐름 발생의 강도가 증가하며 180°의 경사각에서 최대의 강도를 나타내었다. 또한 동일한

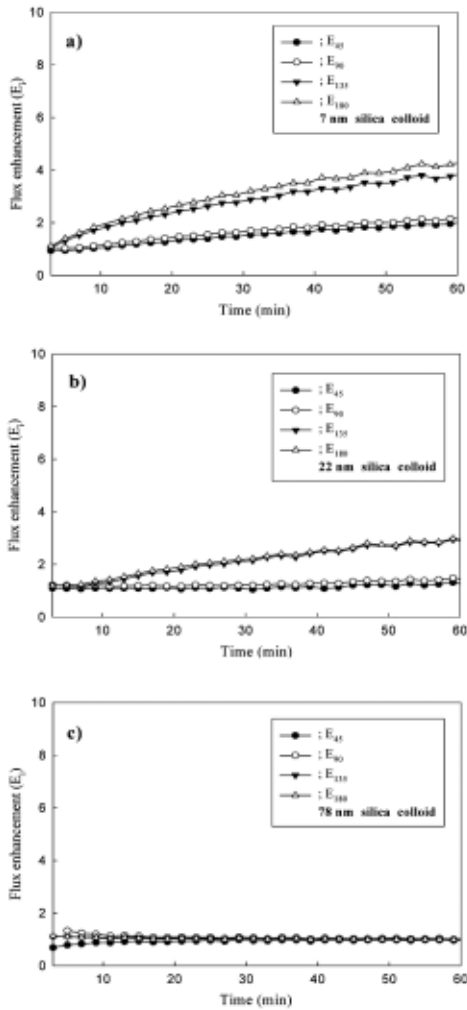


Fig. 5. Flux enhancement behaviors (Feed concentration = 1 g/L, TMP = 200 kPa).

경사각에서 실리카 입자의 크기가 작을수록 자연대류 불안정 흐름의 발생 정도가 더 크게 나타났다. 그러나 상대적으로 크기가 큰 실리카 입자(50, 78 nm)가 함유된 콜로이드 용액의 한외여과에서는 자연대류 불안정 흐름 발생이 나타나지 않아 실리카 입자의 크기가 자연대류 불안정 흐름의 발생 강도에 영향을 미침을 알 수 있으며, 향후 이에 대한 보다 체계적인 이론적·실험적 연구가 요구된다.

단지 막모듈의 경사각을 변화시키는 극히 단순한 방법을 통해 막모듈 내에 자연대류 불안정 흐름을 유발할 수 있으며, 이 불안정 흐름은 막표면에 형성된 실리카 케이크층의 벌크 용액으로의 역이동(back transport)을 유발시킴으로써 플럭스 향상이라는 막성능 개선 효과

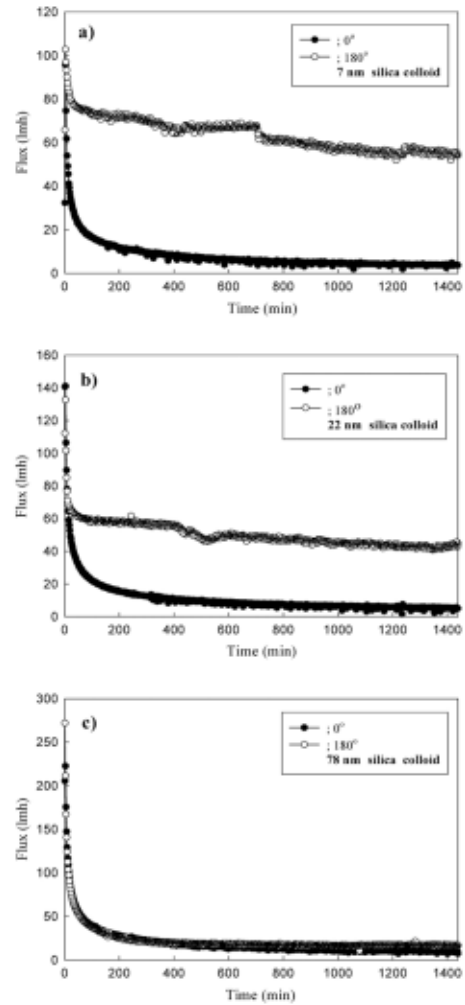


Fig. 6. Permeate flux behaviors for 24 hrs operation at 0° and 180° angles (Feed concentration = 1 g/L, TMP = 200 kPa).

를 나타내었다[10,11].

4. 결론

콜로이드 실리카 용액의 회분식 한외여과 실험에서 막모듈의 중력에 대한 위치(경사각)를 중력방향(하향, 0°)으로부터 중력의 반대방향(상향, 180°)까지 변화시키기에 따라 유발되는 자연대류 불안정 흐름의 막오염 저감 효과를 일정-압력 조건에서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 막모듈의 경사각이 커질수록 자연대류 불안정 흐름의 발생에 따른 투과 플럭스의 향상도가 증가하였으

며, 발생된 불안정 흐름의 강도는 막모들의 위치가 상향(180°)일 때 최대이었다.

2) 콜로이드 용액에 함유된 실리카 입자의 크기가 작을수록 자연대류 불안정 흐름이 더 많이 발생되어 투과 플럭스의 향상이 더 크게 나타났다. 그러나 실리카 입자의 크기가 50 nm 이상인 콜로이드 용액에서는 자연대류 불안정 흐름이 발생되지 않았다.

3) 단지 막모들의 경사각을 변화시키는 단순한 방법을 통해 막모들 내에 자연대류 불안정 흐름을 유발할 수 있으며, 이 불안정 흐름은 막표면에 형성된 실리카 케이크층의 벌크 용액으로의 역이동(back transport)을 유발시킴으로써 플럭스 향상의 막성능 개선 효과를 얻을 수 있었다.

감 사

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비에 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2009).

참 고 문 헌

1. S. T. Nam and M. J. Han, "Fouling behavior of bentonite colloidal suspensions in microfiltration", *Membrane Journal*, **18(1)**, 53 (2008).
2. J. W. Chang, K. M. Ahn, K. H. Kim, S. Khan, and J. H. Kim, "Mitigations of natural organic matter fouling of polyethersulfone microfiltration membrane enhanced by deposition of TiO₂ nanoparticles", *Membrane Journal*, **20(2)**, 120 (2010).
3. A. D. Marshall, P. A. Munro, and G. Trägårdh, "The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity", *Desalination*, **91**, 65 (1993).
4. M. Turker and J. Hubble, "Membrane fouling in a constant-flux ultrafiltration cell", *J. Membr. Sci.*, **34**, 267 (1987).
5. M. Hlavacek and F. Bouchet, "Constant flowrate blocking laws and an example of their application to dead-end microfiltration of protein solutions", *J. Membr. Sci.*, **82**, 285 (1993).
6. Y. Xu-Jiang, J. Dodds, D. Leclerc, and M. Lenoel, "A technique for the study of the fouling of microfiltration membranes using two membranes in series", *J. Membr. Sci.*, **105**, 23 (1995).
7. A. G. Fane and C. J. D. Fell, "A review of fouling and fouling control in ultrafiltration", *Desalination*, **62**, 117 (1987).
8. H. B. Winzeler and G. Belfort, "Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: the argument for fluid instabilities", *J. Membr. Sci.*, **80**, 35 (1993).
9. K. Y. Chung and G. Belfort, "Performance test for membrane module using Dean vortices", *Membrane Journal*, **2(2)**, 104 (1992).
10. T. J. Hendricks, J. F. Macquin, and F. A. Williams, "Observation on buoyant convection in reverse osmosis", *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **14**, 166 (1975).
11. K. H. Youm, A. G. Fane, and D. E. Wiley, "Effects of natural convection instability on membrane performance in dead-end and cross-flow ultrafiltration", *J. Membr. Sci.*, **116**, 229 (1996).