

,98 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

막의 표면개질에 의한 오일/물 에멀전의 한외여과

Ultrafiltration of O/W emulsion using modified

정경환, 이근우, 김길정, 정기정, 이기순, 김철*

한국원자력연구소, 아주대학교*

요 약

개질한 UF막으로 오일/물 에멀전을 한외여과 시험하였다. 고분자와 계면활성제를 polysulfon막에 흡착시켜 표면을 개질하였다. 다양한 개질된막으로 한외여과 실험을 회분 실험방법으로 수행하였다. 개질 안한 막에 대한 오일 에멀전 한외여과시 fouling의 주요 원인이 오일 에멀전의 흡착이며, 막의 개질과 오일에멀전에 계면활성제의 주입으로 뚜렷한 fouling의 저감효과가 있었다.

Abstract

Modified ultrafiltration membranes are prepared and tested in emulsions. Polysulfone ultrafiltration membranes are modified utilizing macromolecules and surfactants. For variety of modified membrane experiments in batch(cycle run) modes have been performed. Oil emulsion on untreated membrane was found to be a major cause of observed decline in flux but oil-surfactant emulsion adsorption on the modified membrane reduced prominently.

1. 서 론

원자력시설에서 발생하는 저준위 방사성 폐액에는 방사성 핵종뿐만 아니라 여러종류의 비 방사성 용해염, 금속 수산화물 및 낮은 용해도 화합물에 의한 콜로이드 화합물, 그리고 대형 기계에 윤활유의 사용으로 오일 및 계면활성제 등이 다양하게 포함된다. 이러한 폐액내의 오일, 계면활성제, 여러형태의 고형물 그리고 유기물들은 교반기나 펌프의 사용으로 이들 상호간의 작용에 의해서 콜로이드 및 에멀전 형태로 바뀌게 된다. 에멀전은 흡착된 계면활성제로 표면에 전기적 장벽(electrical barrier)을 형성하므로써 분산상과 연속상간의 계

을 감소시켜 합체(coalescence)를 방해하면서 안정 에멀전으로 바뀌게 된다.

이러한 폐액의 증발농축시 일부 합체된 오일은 비중이 낮아 증발농축기 상부 표면에 층을 만들게 되고 끓는점이 높아 증발이 잘 되지 않아 하부의 물의 증발을 방해하게 되어 효율이 저하된다. 뿐만아니라 수증기가 오일층을 뚫고 나올 때 오일 및 물 속의 계면활성제 등의 불순물 때문에 거품등이 다량 발생되며, 이에따라 비말동반현상이 두드러지게 나타난다. 또한 이온교환 처리시에도 수지표면에 오일층을 형성하여 이온교환수지의 성능을 저하시키고 수명을 단축시킬 수 있다. 최근 한외여과막 공정을 이용하여 방사성 폐액처리의 적용범위를 다양화하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있어, 폐액내에 존재하는 고분자 용질이나 미립자 뿐만아니라 오일에멀전을 효율적으로 처리할 수 있다⁽¹⁾. 따라서 한외여과막을 증발기 또는 이온교환기의 전처리 공정으로 도입하면 처리성을 증대시킬 수 있을 것이다.

일반적으로 한외여과막 공정에 가장 심각한 제한은 운전중에 일어나는 유량(flux) 손실이다. 이 유량손실은 일반적으로 용질의 농도극성(concentration polarization)과 fouling에 의해서 온다. 농도극성에 의한 fouling은 공정의 운전조건 변화에 의한 멤브 세척으로 대부분 제거될 수 있다. 그러나 흡착에 의한 fouling은 아주 짧은 시간에 비가역으로 일어나 유량감소의 원인이 된다. 이는 일반적으로 막의 재질과 형태 그리고 용질에 따라 소수성작용(hydrophobic interaction), 수소결합, van der Waals 작용, 정전 상호작용에 의해서 일어난다⁽²⁾.

오일 함유폐액(O/W 에멀전) 처리를 위하여 한외여과막(UF)이나 마이크로 필터(MF)를 용한 많은 연구가 보고되었다⁽³⁾. 원유생산 시설에서 나오는 폐수처리에서도 지방산이나 긴 사슬을 갖는 알콜등은 공기와 물 사이에 아주 높은 친화력이 있을 뿐만아니라 소수성 표면에 높은 친화력을 갖고 있어 막표면에 흡착된다. 그리고 이들 분자사이에 전기적 척력이 없으므로 흡착된 층은 점점 커져 막의 기공을 완전히 막게 된다. 이에 따라 flux는 현저히 감소될 것이다.

따라서, 오일 에멀전의 한외여과시 흡착에 의한 막의 fouling을 최소화 하기 위하여 막 재질을 친수성기/관능기로 제작하거나 오일 표면을 친수성 표면으로 바꿔줘야 할 것이다. 그러나 친수성 막이 우수한 특성을 갖고 있는 것 같지만 많은 소수성막이 고성능 열가소성 물질로서 필름을 형성하는 특성이 좋고 기계적 강도가 뛰어날 뿐만아니라, 산과 염기에도 강하고 열에도 강한 특성을 갖고 있기 때문에 가장 많이 사용하고 있다. 따라서 소수성 막에 친수성 막의 뛰어난 fouling 저항을 조합 할 목적으로 비교적 간단하게 막을 고분자 계면활성제에 접촉시켜 막의 친수도를 개선시키면 매력적이 될 것이다.

본 연구에서는 polysulfone 막에 계면활성제와 고분자로 전처리하여 막의 표면특성을 화시켜는 방법과, dodecane 에멀전에 계면활성제를 주입하는 방법으로 막의 flux 개선을 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험 장치와 재료

실험장치는 Amicon사 제품의 UF stirred cell(용량 : 50m ℓ)를 사용하였다. 장치 구성은 압력을 가하기 위한 질소 탱크와 주입압력을 일정하게 유지하기 위한 완충탱크 그리고 한외여과 cell로 되어 있다. 한외여과 cell에는 cell내의 용액조건을 균일하게 유지 위해서 온도조절이 가능한 자석교반기가 부착되어 있다.

회분식 stirred cell에 사용된 막은 미국의 Amicon사에서 제조된 disc형으로서 직경 mm이고 유효면적이 13.4 cm²인 막이다. 막의 재질은 소수성인 polysulfone 계(PM-고 막의 분리성능을 좌우하는 두께가 약 0.1 ~ 1.5 μm의 아주 얇은 표면층과 용매 투과 자유로운 다공성 구조의 지지층으로 구성된 비대칭 구조를 갖는다.

연구에 사용된 오일은 n-dodecane(Fluka)을 사용하였고, 모든 막개질에 사용된 표제와 폴리머는 Fluka와 Junsei Chemical Co. 제품으로서 더 이상의 정제 없이 사용하

2-2. 실험 방법

에멀전은 초음파 에멀전 제조장치로 제조하였다. 이 장치로 제조된 에멀전은 평균 크기와 분포에 대한 재현성이 없기 때문에 균일한 실험조건을 유지하지는 못하였다. 그러나 동일한 order의 평균 에멀전 크기(1 ~ 3 μm)로 실험하였다. 오일 에멀전에 대한 특성실험 UF stirred cell을 이용하였으며 용액은 오일 에멀전용액과 오일과 계면활성제 에멀전용 각각 제조하여 batch별로 막을 투과시켰다. 이때 각용액의 막투과 실험은 batch(약 5 ℓ)를 연속으로 실험하였다.

온도는 온도조절이 가능한 immersion hot plate stirrer (Labortech TELEMODUL 20P)에 의해서 25±1℃로 유지하였다. stirrer의 회전속도는 300 rpm였다. 각실험은 2 ℓ의 에멀전 용액을 제조한 후 50 m ℓ를 취하여 실험하였다. 또한 각각 실험은 막의 투과액량이 13 m ℓ 수집되었을 때 종료하였고, 동시에 투과 flux를 측정하였다. 시료채취는 초기에 3 m ℓ를 버린다음 10 m ℓ를 취하였다. UF막의 주입압력은 질소스를 이용하여 0.1 MPa로 일정하게 유지하였다. 각 batch에 대한 실험종료와 더불어 탈에 의해서 막을 충분히 세척시킨 후 탈염수 flux를 측정하였다.

막의 표면개질에 의한 성능 평가실험은 계면활성제로 SDS와 Triton X-100과, 폴리머 PAA와 MC를 사용하였다. 막은 계면활성제의 포화용액에 24시간 이상 침수시켜 사용하였다. 계면활성제가 흡착된 막을 이용하여 오일 에멀전 용액과 오일과 계면활성제 에멀전 용액에 대하여 각각의 농도와 flux를 측정하여 성능을 평가하였다.

오일의 농도는 TOC(Total Organic Carbon Analyzer, ASTRO)에 의해서 분석, 에멀전의 크기는 즉시 Coulter Counter(Coulter Electronics Limited)의 siphon을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Dodecane 에멀전의 UF

계면활성제나 고분자로 polysulfone막(PM-30)에 충분히 흡착시켜 막을 선처리 한 dodecane 에멀전(1 mℓ / ℓ)을 압력 0.1 MPa로 한외여과 실험하여 실험반복횟수(cycle number)에 따른 막투과 flux를 관찰하였다. 이때 실험반복횟수는 30회까지 하였고 그 후 타낸 막투과 flux는 dodecane 에멀전의 한외여과 후에 막을 탈염수로 충분히 세척하고 탈염수로 flux를 측정한 값이다.

Fig. 1에 나타난 결과를 보면 계면활성제로 선처리 하지 않은 막(PM-30 untre membrane)으로 dodecane 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 실험반복횟수 초기에 flux의 급격한 하락 이후 실험반복횟수의 증가에 따라 막투과 flux가 서서히 감소되는 경향을 보였다. 그러나 계면활성제나 고분자로 선처리 한 막으로 dodecane 에멀전의 한외여과 처리는 실험반복횟수 초기에 고분자의 흡착에 따른 좁아진 구경으로 그리고 기공 막힘이나 cake층의 형성으로 막투과 flux의 급격한 하락 이후 실험반복횟수의 증가에 따라 막투과 flux가 거의 일정한 경향을 보였다. 따라서 dodecane 에멀전의 한외여과 처리시 실험반복횟수의 증가에 따라 막의 특성에 따른 효과는 선처리 하지 않은 막이 가장 적은 막투과 flux를 나타냈고, MC와 PVA 그리고 SDS는 유사한 막투과 flux를 그리고 Triton X-100이 가장 효과가 좋게 나타났다.

선처리 하지 않은 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 시험하면 oil에 의한 fouling이어난다. 그 이유로 설명 가능한 것은 dodecane 에멀전의 크기가 일반적으로 1 ~ 3 μm PM30막의 평균 기공보다 크지만, 아주 작은 수개의 dodecane 에멀전 방울이 PM30막 기공을 막는다. 이러한 기공 막힘에 의한 fouling분석은 Bhattacharyya 등⁽⁴⁾과 Ju 연구에서 확인 된바 있다. 그리고 실험반복횟수의 증가에 따라 막표면이나 기공에 흡착된

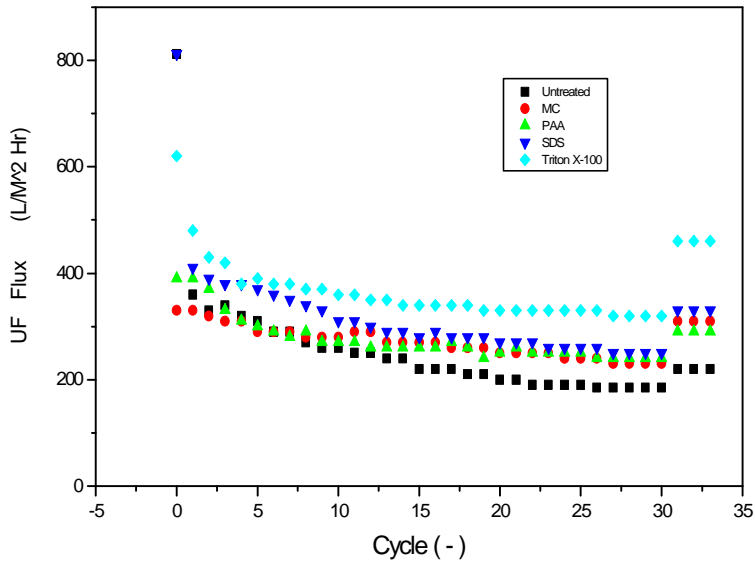


Fig. 1. The UF flux as a function of cycle, membrane PM-30, dodecane emulsion, 100 kPa.

oil은 에멀전과 합체가 일어나거나 다른 기공을 막기도 하기 때문에 막투과 flux가 서서 떨어지게 된다. 이에 반하여 선처리한 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 시험하면 o 의한 fouling을 개선할수 있었으며 이때의 효과는 Triton X-100이 효과적이었다. 그러의 재사용에 유용한가의 여부를 알아보기 위한 시험으로 막의 선처리 후 탈염수로 측정 한 상대저한값과 dodecane 에멀전 한외여과 시험후 막을 세척하여 탈염수로 측정 한 상대저 값의 비교에서 MC로 선처리한 막이 가장 효과적으로 관찰 되었다.

3-2. Dodecane 계면활성제 에멀전의 UF

dodecane(1 mℓ / ℓ)과 SDS(0.2 g / ℓ) 혹은 Triton X-100을 증류수에 넣고 만들어 이 용액을 계면활성제나 고분자로 polysulfone막(PM-30)에 충분히 흡착시켜 선처리 한후 압력 0.1 MPa로 한외여과 실험하여 실험반복횟수에 따른 막투과 flux를 관 하였다.

Fig. 2에 나타난 결과를 보면 oil에멀전에 SDS를 첨가 하므로서 한외여과 시험에서 실

초기에는 급격한 막투과 flux의 감소를 보였지만 이후의 실험반복횟수의 증가에도 막투과 flux는 일정하게 유지되었다. MC로 선처리한 막으로의 dodecane-SDS 에멀전 한외여협에서 막투과 flux가 가장 낮게 나타났으며 SDS와 Triton X-100으로 선처리한 막과 하지 않은 막의 dodecane-SDS 에멀전 한외여과 실험에서 거의 같은 막투과 flux가 나타났다.

Fig. 3에 나타난 결과를 보면 oil에멀전에 SDS를 첨가 하였을 때와 마찬가지로 한외여협에서 실험 초기에는 급격한 막투과 flux의 감소를 보였지만 이후의 실험반복횟수의 증가에도 막투과 flux는 일정하게 유지되었다. PAA로 선처리한 막으로의 dodecane-TX-100 에멀전 한외여과 실험에서 막투과 flux가 가장 낮게 나타났으며 MC, SDS와 Tri X-100으로 선처리한 막과 처리하지 않은 막의 dodecane-Triton X-100 에멀전 한외여협에서 거의 같은 막투과 flux가 나타났다.

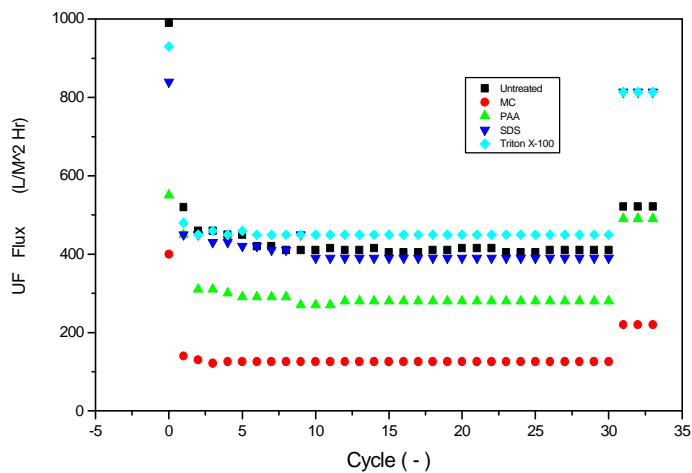


Fig. 2. The UF flux as a function of cycle, membrane PM-30, dodecane(SDS) emulsion, 100 kPa.

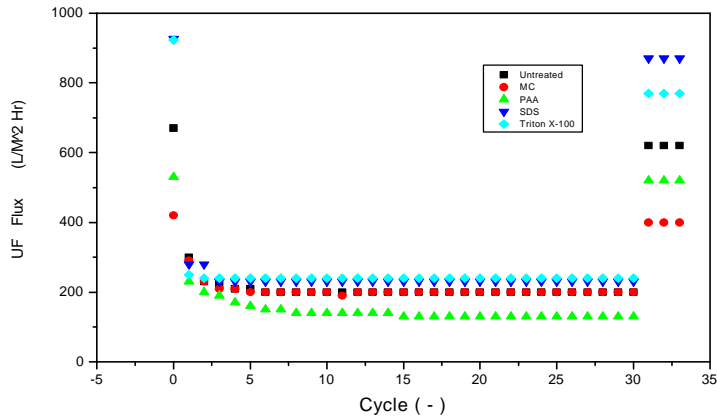


Fig. 3. The UF flux as a function of cycle, membrane PM-30, dodecane(Triton X-100) emulsion, 100 kPa.

앞에서 논의된 바와 같이 dodecane 에멀전의 한외여과처리에서 막의 선처리에 의한 막과 flux의 개선효과는 있었으나 막세척후의 상대저항값이 크게 나타나 막의 재사용에 큰 제약요건으로 나타났다. oil 에멀전에 계면활성제를 첨가하여 에멀전에 전하를 부여 하므로서 fouling을 저감하기 위한 실험은 dodecane-계면활성제 에멀전의 한외여과처리에서 막 flux는 SDS의 이용이 좋게 나타났다. 그리고 Triton X-100을 이용한 실험 dodecane-Triton X-100 에멀전의 한외여과에 상대저항값과 막을 물로 세척한 후에 상향 값의 차가 가장 크게 나타난 것으로 막표면특성과 dodecane-Triton X-100 에멀전 발력의 결여로 생각할수 있으므로 cake층의 형성에 의한 fouling이 크다는 것을 알수 있는 oil 에멀전에 음의 전하를 크게 부여하는 것이 fouling 저감에 기여하는 것을 알았다. 에멀전의 한외여과 실험 후 막을 물로 세척하여 상대저항 값을 비교하면 SDS로 선처리한 막이 dodecane 계면활성제 에멀전 한외여과 실험에서 가장 낮은 값으로 나타났다. 로부터 SDS로 막의 선처리 방법이 막의 재사용에 가장 효과있는 방법이 될 것이다.

4. 결 론

dodecane 에멀전을 PM-30막으로 한외여과 처리한 결과 막의 Triton X-100으로 한 막으로 dodecane 에멀전을 한외여과 처리하였을 때 UF flux의 개선 결과가 나타 dodecane 에멀전에 계면활성제인 SDS와 Triton X-100을 첨가하여 PM-30막(혹은 선

막)으로 한외여과 처리한 결과 막투과 flux가 각각 $400 \ell/m^2h$ 와 $200 \ell/m^2h$ 로 SDS의 첨가가 효과적이었다.

각각의 에멀전 용액을 UF 처리가 끝나고 막을 탈염수로 세척후 flux의 비교로부터 계면 활성제가 첨가된 오일 에멀전으로 한외여과 실험에서 상대저항값이 뚜렷이 저하되었고, SDS로 선처리한 막으로 한외여과에서 상대저항값이 0.03(dodecane-SDS 에멀전) 0.1(dodecane-Tritox X-100 에멀전)로 가장 낮게 나타났다.

PM-30막에 dodecane-SDS 에멀전의 한외여과 처리에 압력 200 kPa 이상에서 ca형성으로 인한 저항으로 flux가 지배됨을 보였다.

참 고 문 헌

1. Porter, M.C., Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes New Jersey, 1990
2. Israelachvili, J.N., Intermolecular and Surface Forces, Academic P New York, NY, (1985)
3. Lee, S.B., Aurelle, Y. and Roques, H., J. Memb. Sci., 19 (1984), 23-28
4. Bhattacharyya, D., Jumawan, A.B., Grieves, R.B. and Harris, L.R., Sep. Sci. Technol., 14 (1979) 529 - 549
5. Juang, R.S. and Jiang, J.D., J. Membrane Sci., 96 (1994) 193 - 203