

일반강연 II-14

막공정의 저(低)오염 운전: Critical Flux 개념과 실험적 증거

이 원 호, 염 경 호

충북대학교 공과대학 화학공학부

Low Fouling Operation of Membrane Process: Concept and Experimental Evidence of Critical Flux

Won Ho Lee and Kyung Ho YoumSchool of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Chungbuk, Korea

1. 서 론

막분리 기술은 장치 및 조작이 단순하고, 에너지 소모가 작은 장점이 있으며, 근래 다양한 막소재 물질 및 막모듈이 개발되면서 해수의 담수화, 유기물의 분리 및 농축, 수처리, 초순수 제조 및 기체분리 등 다양한 산업분야에의 활용이 급속히 증가하고 있다. 압력차를 추진력으로 하는 정밀여과와 한외여과는 분자량이 비교적 큰 유·무기물질, 콜로이드 및 입자성 물질들의 분리정제에 매우 효과적인 기법이다. 정밀여과와 한외여과에 의해 단백질 등과 같은 거대분자 물질을 분리정제 할 경우 피할 수 없는 문제점은 막에 의해 분리된 거대분자들이 막표면에 쌓이는 농도분극(concentration polarization) 현상과 이 누적된 거대분자가 막과의 상호작용에 의해 막표면 또는 막세공 내에 비가역적으로 침적되는 막오염(membrane fouling) 현상이 일어난다는 점이다. 일반적으로 다공성 막들은 대부분 다양한 크기를 갖는 세공들로 구성되어 있기 때문에 농도분극 및 막오염 현상이 일어나면 막 세공의 일부 또는 전체가 막히거나 세공크기가 줄어들게 된다. 이렇게 되면 필연적으로 투과선속(permeate flux)이 감소하게 되고 막의 세공분포가 변화되어 막 본래의 분리능력이 달라지게 되며, 따라서 이 문제의 해결이 막공정의 실용화에 있어서 최대의 과제로 인식되고 있다 [1]. 특히 막표면 또는 막세공 내에 분리대상 물질이 비가역적으로 침적됨으로서 발생하는 막오염은 상대적으로 가역적 침적과정인 농도분극보다 제어 또는 역제가 어려워 최근의 막분리 분야에 대한 연구의 상당 부분이 막오염의 유발요인 해석 및 이의 효율적인 제어방법 모색에 집중되고 있다.

막오염 유발 요인의 해석에 대한 현재까지의 연구결과를 종합하면 그 유발 요인은 1) 분리대상 용액의 물리적·화학적 특성(농도, pH, 이온강도, 염존재 여부 등), 2) 막의 특성(hydrophobicity, 전하, 표면 거칠기, 다공도, 세공크기 등), 3) 조작조건(온도, 압력차, 도입액 유속 등)의 3가지 인자로 대별할 수 있으며, 이들 인자에 의한 막오염 유발 정도를 여러 연구자들이 연구한바 있으며, 그 결과를 Marshall 등[2]이 종합적으로 정리하여 review paper로 발표한바 있다. 한편 막오염(농도분극 포함) 형성을 제어 또는 억제하기 위한 방법의 모색에 대한 연구도 활발히 진행되고 있는바, 그 방법은 1) 분리대상 용액의 전처리법, 2) 막 표면특성의 친수화 개질법, 3) 주기적인 막 세척법, 4) 막모듈 유로내의 흐름특성(난류 및 불안정 흐름 유발) 개선법의 4가지 범주로 대별할 수 있다[3].

본 발표에서는 최근 영국 Bath 대학교의 Howell 교수 group과 호주 New South Wales 대학교의 Fane 교수 group에서 집중적으로 연구하고 있는 '막공정의 저(低)오염 운전 기법'을 총설 형식으로 소개하고, 이 기법의 정립시 새로이 도입된 용어인 'critical flux'의 개념과 이들 연구자에 의해 제시된 critical flux 존재의 실험적 증거들을 검토하여 막공정의 무(無)오염 또는 저(低)오염 운전법의 가능성을 논의하고자 한다.

2. 연구동향

한외여과와 정밀여과에서 농도분극 및 막오염 형성정도를 판단하는 대표적인 실험법은 일정한 막투과 압력(constant transmembrane pressure, CTP) 상태에서 시간에 따른 투과선속의 변화를 측정하는 것이다. 그러나 CTP 상태에서의 여과실험시 막표면 근방의 농도 경계층에서 분리대상 물질의 상태(농도, 물질의 변형과 유동, 용해도 등)가 변화됨으로서 유발되는 추가적인 투과선속 변화로 인해 결과의 해석에 문제가 야기 될 수 있음이 Aimar와 Howell[4]에 의해 지적된바 있다. Turker와 Hubble[5]은 한외여과 막의 오염 정도를 연구하기 위해 투과선속을 일정하게 유지시키는 실험 방법을 처음으로 제시하였다.

그후 일정한 투과선속(constant permeate flux, CPF) 실험법을 사용하여 막오염 형성의 메카니즘을 규명하는 많은 연구가 이루어지면서 이 실험법의 중요성이 더욱 부각되었다. 1995년 Field 등[6]은 평판막 및 관형막 모듈을 사용한 효모 용액 및 dodecane-water 에멀전 용액의 정밀여과시 CTP 및 CPF 상태에서의 막오염 정도를 비교한 결과, CPF 여과가 CTP 여과 보다 과(過)오염(over-fouling) 형성을 방지할 수 있어 상대적으로 막오염을 적게 유발하며, 또한 이들은 어느 투과선속 이하의 운전조건에서는

조작시간에 따른 투과선속 감소(막오염)가 거의 일어나지 않게 됨을 처음으로 제안하고 이때의 투과선속을 'critical flux'라 명명하였다.

1996년 Kwon 등[7]과 Madaeni 등[8]은 라텍스 입자 및 활성 슬러지 용액의 CPF 여과시 운전조건과 막특성이 critical flux에 미치는 영향을 실험적으로 연구하였으며, 1999년 Wu 등[9]은 그들이 제안한 critical flux 개념을 뒷받침하기 위한 후속 연구로서 실리카 입자, BSA 및 효모 용액의 50k MWCO 막에 의한 낮은 압력조건에서의 CPF 여과실험을 수행하여 'weak form' 및 'strong form'의 critical flux가 존재한다는 실험적 증거를 제시하였다.

3. 결론

위에서 살펴본 바와 같이 조작시간에 따라 투과선속이 감소되지 않는 CPF 여과조작의 한계 값인 critical flux가 존재하며, 막오염을 최소화할 수 있는 sub-critical flux operation의 가능성에 대한 연구 결과가 최근의 문헌에 속속 발표되고 있다. 이들 연구결과처럼 막공정의 무(無)오염 또는 저(低)오염 운전법이 실제로 가능하다면 막공정의 운전비 및 유지비 절감에 획기적인 전기가 될 것이며, 막분리 공정의 다양한 산업분야에의 활용과 확산에 크게 기여할 것이다. 그러나 이 운전법이 개념 정립단계에서 실제적 가능성의 확립단계로 발전하기 위해서는 보다 깊이 있는 체계적인 연구와 실제 공정에서의 확인실험이 필요하며, 이 발표를 통해 국내에서도 '막공정의 저(低)오염 운전'에 대한 연구가 본격적으로 활성화되기를 기대해 본다.

4. 참고문헌

- 1) A.G. Fane and C.J.D. Fell, *Desalination*, **62**, 117(1987)
- 2) A.D. Marshall et al., *Desalination*, **91**, 65(1993)
- 3) K.H. Youm et al., *J. Memb. Sci.*, **116**, 229(1996)
- 4) P. Aimar and J.A. Howell, *Chem. Eng. Res. Des.*, **67**, 255(1989)
- 5) M. Turker and J. Hubble, *J. Memb. Sci.*, **34**, 267(1987)
- 6) R.W. Field et al., *J. Memb. Sci.*, **100**, 259(1995)
- 7) D.Y. Kwon et al., Proceedings of IMSTEC, Sydney, pp.59-61(Nov. 1996)
- 8) S.S. Madaeni et al., Proceedings of IMSTEC, Sydney, pp.142-143(Nov. 1996)
- 9) D. Wu et al., *J. Memb. Sci.*, **152**, 89(1999)