

무기 콜로이드 현탁액의 십자류 정밀여과에 의한 투과유속의 감소거동

남 석 태[†] · 한 명 진

경일대학교 공과대학 생명화학공학과

(2005년 11월 21일 접수, 2005년 12월 16일 채택)

Flux Decline Behavior in Cross-flow Microfiltration of Inorganic Colloidal Suspensions

Suk-Tae Nam[†] and Myeong-Jin Han

Department of Bio & Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea

(Received November 21, 2005, Accepted December 16, 2005)

요 약: 정밀여과 모세관 막을 이용한 무기 콜로이드 현탁액의 투과유속 감소특성을 검토하였다. 무기 현탁입자의 종류에 따른 투과거동은 알루미나 현탁액의 투과유속이 벤토나이트 현탁액보다 평균 2배정도 컸으며, 운전시간 경과에 따른 투과유속의 감소도 알루미나 현탁액이 벤토나이트 현탁액에 비하여 전체적으로 서서히 감소하는 경향을 보였다. 운전 시간 10분까지의 투과유속 감소율을 나타내는 초기투과유속 감소율은 벤토나이트 현탁액이 알루미나 현탁액보다 더 컸다. 막 투과유속 감소는 케익오염과 세공막힘오염에 기인하며, 막오염 형태에 있어 벤토나이트 현탁액의 세공막힘오염이 알루미나 현탁액 보다 현저히 크게 나타났다. 운전압력 1.0 kg/cm²에서 총 막오염에 대한 성분오염의 비율은 알루미나 현탁액의 경우 완전세공막힘 9.35%, 표준세공막힘 6.82%, 케익여과 83.832%이었다. 순환흐름속도의 증가로 인해 투과유속은 증가하였고, 알루미나 현탁액은 6.5%, 벤토나이트 현탁액은 13.5% 증가하였다. 세공크기가 0.34 μm 인 막의 투과유속은 세공의 크기가 0.24 μm 인 막보다 컸으며, 세공크기의 증가에 따른 투과유속은 알루미나 현탁액이 1.61배, 벤토나이트 현탁액이 1.76배 증가하였다.

Abstract: The permeate flux decline on microfiltration capillary membrane operation was investigated with inorganic colloidal solutions. The permeate flux of the alumina solution is two times higher in average than that of the bentonite solution. The flux decline with increase in operation time was less in the alumina solution than in the bentonite solution. The rate of initial flux decline until 10 min was higher on the bentonite solution over the alumina solution. The decline in permeate flux was due to both the cake formation and the pore blocking. The latter effect was higher in the operation of the bentonite solution. In comparing the ratio of each fouling component to the total fouling for the 1.0 kg/cm² TMP condition, complete blocking was 9.35%, standard blocking was about 6.82% and cake filtration was 83.83%, respectively. With the increase in cross flow velocity, the permeate flux increased by 6.0% for the alumina solution and by 14.0% for the bentonite solution. With the increase in average pore size from 0.24 μm to 0.34 μm , the permeate flux increases 1.61 times for the alumina solution and 1.76 times for the bentonite solution.

Keywords: membrane, microfiltration, suspension, flux decline, pore blocking

1. 서 론

압력을 구동력으로 하는 막분리 여과공정은 현탁액에서 미립자를 분리하는데 매우 효과적인 분리방법으로 수처리, 중수도 시스템 및 식품가공, 화장품공업, 의약품공업 등 산업의 많은 분야에서 응용되고 있다[1].

막분리 여과공정은 간편한 공정과 조작으로 우수한 분리정제, 농축능력에도 불구하고 투과유속의 감소가 심하다는 단점이 있기 때문에 막분리 성능을 평가함에 있어 분리성도 중요한 인자이지만 분리공정의 경제성을 평가하는 데에는 투과유속에 대한 평가가 우선되어야 한다. 콜로이드 용액의 투과유속 감소는 운전초기의 농도분극과 막오염 현상에 기인하며, 농도분극에

[†]주저자(e-mail : stnam@kiu.ac.kr)

의한 투과유속의 감소는 운전초기의 짧은 시간 안에 급격히 발생하는 반면 막오염에 의한 투과유속의 감소는 운전시간이 경과함에 따라 지속적으로 감소하는 시간 의존성을 나타낸다. 막오염은 막의 내구성과 처리 효율을 감소시키므로 오염영향 인자를 파악하고 제어하여야 투과성능을 향상시킬 수 있으며, 이를 위해 막 모듈에 펄스를 가하거나 회전원판 모듈 및 cross flow 등의 흐름특성을 변화시켜 막오염을 감소시키는 방법 등이 있다[2,3].

막오염에는 분리대상 입자와 막간의 상호작용 그리고 입자와 세공의 크기에 따라 입자가 세공을 막거나 또는 세공벽에 흡착되어 세공을 좁히는 세공막힘과 막 표면에 누적되어 케익층을 형성하는 케익여과 등이 있다. 막표면에 누적되어 케익층을 형성하는 가역적인 오염은 순환속도 및 흐름형태를 변화시킴으로써 어느 정도 제어할 수 있지만 미립자들이 막표면이나 세공속에 흡착, 누적되는 비가역적 세공막힘 오염은 미립자와의 상호작용을 고려한 적절한 막재질과 모듈 및 흐름속도와 역세척 등의 운전조건을 함께 변화시킴으로써 어느 정도 감소시킬 수 있다[4,5].

분리막 여과공정에서 막오염의 형태가 투과유속 감소에 미치는 영향을 Visvanathan [6] 등은 십자류 정밀여과 공정에서 실리카(Ludox HS-40) 현탁액의 투과유속 감소는 내부 그리고 외부 막오염에 기인하며, 투과부피와 누적부피와의 관계를 통해 세공막힘의 내부오염과 케익여과에 의한 외부오염 그리고 총괄오염과의 상관관계를 규명했다. 투과압력이 낮을 때에는 농도구배와 막표면으로 이동한 콜로이드 입자가 세공의 입구를 막는 케익여과에 의한 오염이 지배적이고, 세공막힘오염은 10%에 지나지 않는다고 했다. 그러나 투과압력을 점차 증가시키면 막세공 입구에 형성된 콜로이드 층이 붕괴되어 점차 세공막힘오염이 증가하며, 운전압력을 10배 증가시켰을 경우 세공막힘오염이 50배 정도 증가한 결과를 보고하였다. Jiratananon [7] 등은 십자류 정밀여과 공정을 이용하여 bentonite, polyethylene glycol, dextran 현탁액으로부터 미립자를 여과, 분리하는 실험에서 투과유속을 감소시키는 원인을 정압여과 모델을 도입하여 설명하였다. 그들은 bentonite, PEG, dextran 현탁액의 투과유속이 감소하는 원인은 막표면에서의 농도분극과 막표면 및 세공벽 등에 입자들이 침착하기 때문이며, 입자크기가 큰 bentonite 현

탁액의 막오염 형태는 케익여과 모델에 의하여 지배된다고 하였다. 그리고 상대적으로 크기가 작은 입자가 큰 입자와 함께 공존하면 투과저항이 증가하여 투과유속은 감소하는데 이는 크기가 작은 입자들에 의해 세공이 막히는 내부오염이 표면오염인 케익층과 함께 나타나기 때문이라 설명하였다. Bowen 등[8]은 폴리카보네이트 막을 이용한 교반형 전여과 공정의 단백질 분리실험에서 투과유속 감소의 주된 원인은 케익층 형성이고, 미세입자에 의한 세공막힘 현상은 운전초기에만 발생한다고 보고하였다. 또한, 교반속도 증가에 따른 막표면에서의 전단응력 증가로 단백질과 고분자막의 접촉시간을 줄여 막표면에 누적되는 단백질의 양을 감소시킨 결과를 보고하였다. Madaeni [9]는 금을 함유한 묽은 라텍스 혼합 콜로이드 현탁액의 전여과 투과거동을 운전압력, pH 그리고 교반의 유무에 따라 실험한 바, 운전압력이 낮으면 투과유속의 감소가 완만하게 일어나며, 현탁입자의 투과저항은 낮고 배제율이 높아진 결과를 보고했다. 이러한 현상은 세공이 작고 소수성인 막이 세공이 크고 친수성 막보다 더 명확하게 나타났으며, 소수성 막에서는 pH가 증가함에 따라 투과유속은 증가한다고 했다. 투과유속을 감소시키는 막오염 기구는 운전초기의 세공막힘에 이어 막 표면에 형성되는 케익층에 의하여 지배되며, 케익층의 비저항은 압력이 증가함에 따라 약간 증가하였는데 이는 압력이 증가한데 따라 케익층의 공극율이 감소하기 때문이라고 보고하였다. Rautenbach 등[10]은 십자류의 순환흐름속도를 증가시켜 막표면에 누적된 입자가 막표면에서 이탈하는 역확산 속도를 입자가 항력에 의해 막표면으로 이동하는 속도보다 크게 하여 막표면에 누적되는 케익오염을 감소시킴으로써 투과유속을 증가시킨 결과를 보고하였다. 또한, Vladisavlievic 등[11]은 Amicon PM-10막을 이용한 수산화알루미늄 졸의 투과유속 감소현상을 해석하기 위하여 케익여과 이론을 도입하였으며, 운전초기의 수초를 제외한 전공정에서 막표면에 누적된 케익층이 주된 투과저항으로 작용하였음을 보고하였다.

이와 같이 분리 여과공정에서 투과유속이 감소하는 원인은 막오염이 발생하기 때문이며, 막오염이 발생하는 원인과 시기 및 크기에 대한 정보를 알면 막오염이 발생하는 것을 감소시키거나 발생한 막오염을 적절한 방법으로 제거함으로써 여과성능인 투과유속을 증가

시킬 수 있다.

본 연구에서는 정밀여과용 폴리에틸렌 모세관 막을 이용하여 알루미늄과 벤토나이트 미립자를 함유한 콜로이드 용액의 미립자 농도, 운전압력, 순환흐름속도 및 막의 세공크기 등과 같은 운전조건이 투과유속 감소와 투과성을 저해하는 막오염 형태에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2. 이 론

2.1. 투과유속 및 투과저항

정밀여과공정에 대한 투과유속은 식(1)과 같이 막 양쪽의 압력차와 총괄저항으로 표시되는 Darcy의 법칙으로 나타낼 수 있다. 압력차를 구동력으로 하는 여과공정에서 미립자를 함유한 콜로이드 용액의 투과유속은 시간이 지남에 따라 감소하는 현상이 발생한다. 투과유속의 저하현상은 현탁입자와 막과의 상호작용 및 현탁입자의 크기가 세공크기와 비슷하여 막표면의 세공이 현탁입자에 의해 막혀버리거나 또는 용액중의 현탁입자가 막표면에 누적되어 케익층을 형성하는 등의 막오염이 발생하여 투과저항이 증가하기 때문이다. 투과유속을 감소시키는 투과저항(R)은 사용하지 않은 깨끗한 막에 초순수를 투과시켰을 때 순수한 막 자체의 고유저항인 막저항(R_0)과 배제된 입자들이 막표면에 누적되어 형성된 케익층에 의한 케익저항(R_c), 그리고 입자들이 세공을 막음으로써 발생하는 세공막힘저항(R_p)의 합으로 표현된다. 세공막힘저항은 투과실험을 끝낸 막을 깨끗이 세척한 후 측정된 초순수의 투과유속으로부터 산출한 저항에서 막저항을 뺀 저항 값으로 사용한 시간과 빈도에 따라 비례하여 증가하며, 케익저항은 현탁용액의 투과유속으로부터 구한 전체 투과저항에서 막저항과 세공막힘 저항을 모두 뺀 값이다 [6,7].

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R} \tag{1}$$

$$R = R_0 + R_c + R_p \tag{2}$$

2.2. 막오염

투과유속 감소에 따른 막오염 형태를 나타내는 Hermia[12]의 정압막힘여과(constant pressure blocking

filtration)모델은 세공의 크기가 균일하다는 가정에서 유도되었으며, 세공막힘 형태와 케익여과 형태가 있다. 세공막힘 유형으로는 용질입자의 크기와 막의 세공의 크기가 같아서 용질입자가 세공을 완전히 막아버리지만 입자들끼리는 서로 중첩되지 않는 형태로 세공의 수가 감소하는 완전세공막힘(complete pore blocking)과 용질입자의 크기가 막의 세공크기 보다 상당히 작아 용질입자들이 막표면 및 내부의 세공 속으로 침투하여 세공벽에 부착됨으로써 세공의 일부 또는 전체를 막는 표준세공막힘(standard pore blocking) 그리고 용질입자의 크기가 막의 세공크기 보다 커서 이미 세공을 막고 있거나 표면에 존재하는 입자 등에 중첩되어 막표면에 케익을 형성하는 케익여과(cake filtration) 형태와 그리고 완전세공막힘과 케익여과의 중간형태를 띤 중간세공막힘(intermediate pore blocking) 모델이 있다[12].

정압여과 공정에서 막간의 투과압력 차가 ΔP 인 경우의 투과유속에 대한 저항은 식(4)와 같이 표현되고, 투과저항의 시간변화율은 식(5)와 같이 표현되며, 앞서 설명한 유형별 투과거동에 따른 막오염 형태를 나타내는 n값은 완전세공막힘 $n=2$, 표준세공막힘 $n=1.5$, 중간세공막힘 $n=1.0$, 그리고 케익여과의 경우에는 $n=0$ 으로 표현된다[3].

$$J = J_0 [1 + k(2 - n) (AJ_0)^{(2-n)} t]^{\frac{1}{(n-2)}} \tag{3}$$

$$R = \frac{\Delta P}{J} = R_0 [1 + k(2 - n) (AJ_0)^{(2-n)} t]^{1/(2-n)} \tag{4}$$

$$\frac{dR}{dt} = R_0 k (AJ_0)^{(2-n)} [1 + k(2 - n) (AJ_0)^{(2-n)} t]^{(n-1)/(2-n)} \tag{5}$$

운전압력이 일정할 때 투과유속의 변화는 투과저항의 형태가 변함에 따라 달라지므로 투과저항 R과 투과저항의 시간변화율 dR/dt 을 이용하여 투과저항의 형태를 살펴봄으로써 투과유속 변화거동을 해석하는 것이 매우 효과적이고 유용하다. 투과저항은 식(4)로 표현된 바와 같이 운전압력과 투과유속의 비로써 간단하게 산출되며, dR/dt 은 연속된 투과저항 값의 차를 운전시간으로 나눔으로써 얻어진다. 운전시간이 지남에 따라

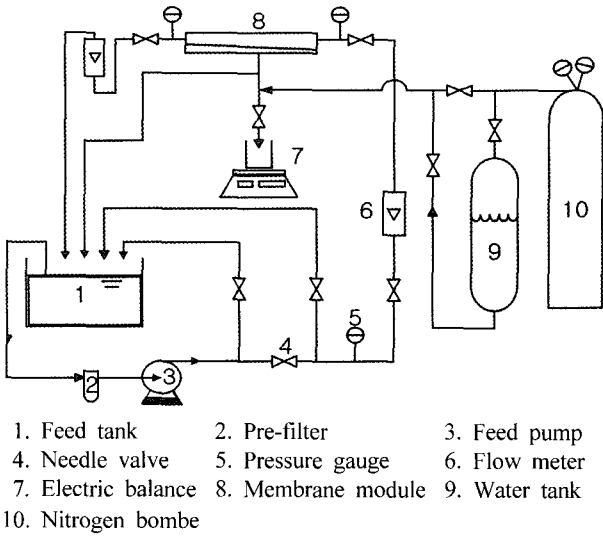


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

투과유속을 감소시키는 막오염 형태의 진행과정은 식 (4)로 표현되는 dR/dt 와 운전시간 t 의 관계를 도식으로써 파악할 수 있다. t 와 dR/dt 의 관계에서 기울기가 양(+)이면 이에 따른 막오염은 분리대상 용질이 막표면 및 내부에 존재하는 세공을 막아버리는 세공막힘에 의하여 지배되며, 기울기가 음(-)으로 나타내면 투과유속의 감소는 케익여과 모델에 의해 지배된다[4].

3. 실험

3.1. 재료 및 장치

무기 미립자를 함유한 콜로이드 용액의 투과유속 감소특성을 검토하기 위해 본 실험에서 사용한 용질입자는 크기가 $1.0 \mu\text{m}$ 인 알루미늄(日本輕金, A-32)와 벤토나이트(Wyoben B11, USA)이었다. 콜로이드 용액의 제조와 분리막의 순수 투과도를 측정하는데 사용된 물은 초순수 제조장치(Modu Pure, LBMPP 1002)로 제조한 초순수를 사용하였다. 또한, 본 실험에서 사용한 정밀여과용 분리막은 세공의 평균크기가 0.24 및 $0.34 \mu\text{m}$ 이고, 내경이 2 mm 인 폴리에틸렌 모세관 막(Asahi kasei)이었다. 분리막의 투과성능을 측정하기 위한 실험장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 원료를 저장하고 공급하기 위한 원료탱크와 이송펌프, 막의 투과성능을 측정하기 위해 막을 장착한 막모듈 그리고 성능실험이 끝난 오염된 막을 세정하기 위한 역 세척용 순수탱크와 질소분배 등으로 구성하였다. 원료탱크에는 공급액

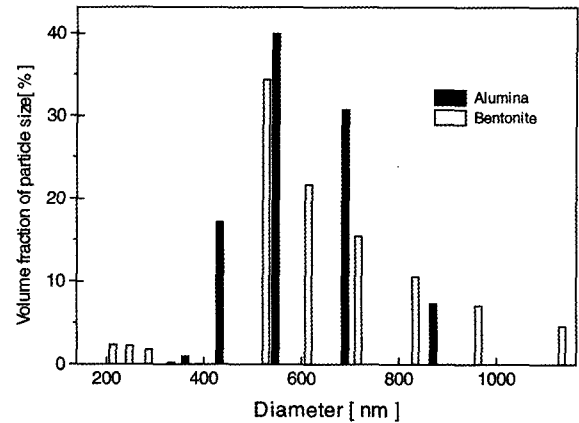


Fig. 2. Size distribution of bentonite colloidal particle.

의 온도를 자유롭게 제어할 수 있는 가열과 냉각기능이 가능한 전열시스템을 설치하여 사용하였고, 막모듈로 이송되는 공급액의 온도는 25°C 로 일정하게 유지시켜 공급하였다. 그리고 예상치 않은 이물질과 오염물질로부터 분리막을 보호하기 위하여 세공의 크기가 $3.0 \mu\text{m}$ 인 폴리프로필렌 필터를 전처리 필터로 사용하였다. 공급액의 유량과 운전압력은 막모듈의 앞뒤에 설치된 압력조절용 needle valve와 by pass valve 그리고 유량계를 이용하여 조절하였으며, 운전압력은 $0 \sim 2.0 \text{ kg/cm}^2$ 공급액의 유량은 $0 \sim 24 \text{ L/hr}$ 범위에서 조절하여 실험하였다. 또한, 공급액의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 분리막을 투과하지 않고 지나온 배제액과 투과액을 모두 원료탱크로 되돌아가도록 순환시켰다.

3.2. 현탁입자의 크기분포

본 실험에서 사용한 콜로이드 용액 속에 분산된 벤토나이트 입자의 크기는 광산란 입도계(ELS-8000, Photal)로 측정하여 입자의 크기분포를 Fig. 2에 나타냈다. 현탁액의 분산매로는 초순수를 사용하였고, 현탁액은 농도를 100 ppm 으로 조정후 입자들의 응집을 방지하기 위해 초음파 세척기로 분산시켜 사용하였다. 입자의 크기분포는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 알루미늄의 평균입자크기는 $0.38 \mu\text{m}$ 정도가 약 1%, $0.45 \mu\text{m}$ 인 입자가 약 17%, $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 입자들이 약 70%, $0.88 \mu\text{m}$ 가 7% 정도의 분포를 나타낸 반면 벤토나이트 현탁액의 입도분포는 $0.2 \mu\text{m}$ 정도인 입자가 약 6%, $0.5 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 입자들이 약 88%, $1.0 \mu\text{m}$ 이상이 약 6% 정도로 이루어진 입자의 크기분포를 나타냈다.

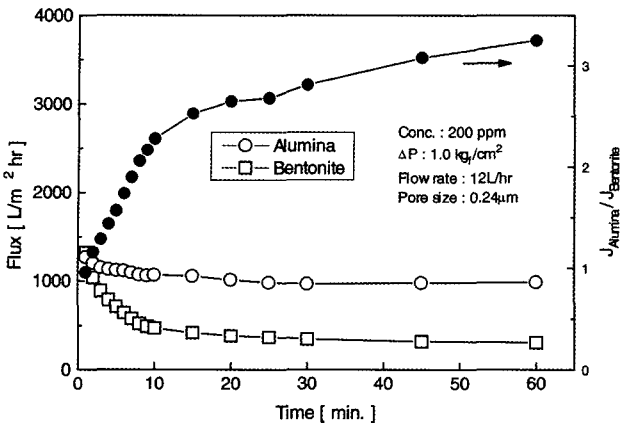


Fig. 3. Changes of permeate flux with time for different colloidal solutions.

4. 결과 및 고찰

4.1. 입자종류 및 운전압력의 영향

무기입자의 종류에 따른 현탁액의 투과유속의 거동을 Fig. 3에 나타내었다. 현탁입자에 따른 투과거동은 알루미나 현탁액의 투과유속이 벤토나이트 현탁액보다 컸으며, 운전시간 경과에 따른 투과유속의 감소도 알루미나 현탁액이 벤토나이트 현탁액에 비하여 전체적으로 서서히 감소하는 경향을 보였다. 알루미나의 현탁액의 투과유속이 벤토나이트 현탁액에 비하여 운전시간 1분을 제외하고는 1.16~3.25배 컸으며, 전체적으로 평균 2배정도 큰 결과를 나타내었다. 또한, 운전시간 1분의 투과유속 J_1 을 기준으로 한 운전시간 10분까지의 투과유속 감소율을 나타내는 초기투과유속 감소율도 알루미나 현탁액의 경우에는 약 16% 정도 감소하였으나 벤토나이트 현탁액의 경우에는 약 36% 까지 매우 급격히 감소하였다. 이와 같은 현상은 현탁액 벌크 영역에서 막 표면으로의 무기 현탁입자의 이동거동과 막 표면에서의 누적양상이 서로 다르다는 것을 의미하며, 이는 Fig. 2에 나타낸 현탁입자의 크기분포 특성에 기인하는 것으로 해석된다.

무기 콜로이드 현탁액의 운전압력변화에 따른 투과유속의 감소거동을 살펴보기 위하여 순환흐름속도 12 L/hr인 조건하에서 운전압력을 1.0 kg/cm²에서 2.0 kg/cm²로 변화시켰을 때, 운전압력 변화에 따른 투과유속의 변화거동을 Fig. 4에 나타내었다. 현탁액의 투과유속 크기는 운전압력이 높은 쪽이 컸으며, 운전시간이 경과함에 따라 지속적으로 감소하다 일정시간이

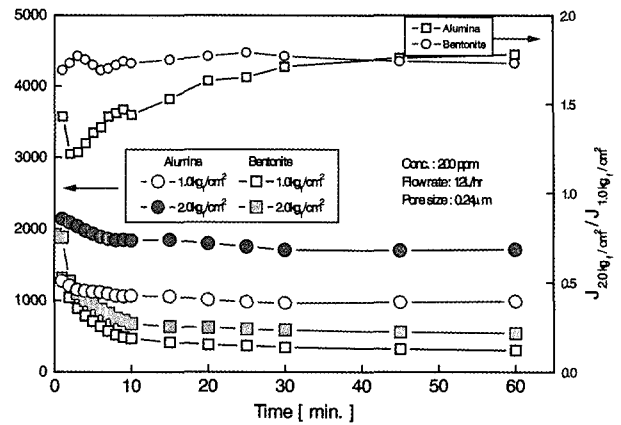


Fig. 4. Effect of trans-membrane pressure on flux decline.

지난 후 준 정상상태에 도달하는 경향을 보였다. 운전압력증가에 따른 투과유속의 증가비율은 운전압력증가 비에 비례하지 않는 결과를 보였다. 알루미나 현탁액의 경우 운전압력을 2배 증가시켰을 때 정상상태에서 투과유속은 평균 1.78배 증가한 반면 벤토나이트의 경우에는 1.66배 증가하여 알루미나 현탁액의 증가율이 더 컸다. 그리고 운전압력 증가에 따른 초기투과유속의 감소율은 운전압력이 높을 때가 운전압력이 낮을 때보다 빠르고 컸으나 운전시간이 경과됨에 따라 감소율의 차이는 작아지는 경향을 나타내었다. 알루미나 현탁액의 경우 압력차에 따른 감소율의 차이가 최대 약 5.0%이었지만 벤토나이트의 경우에는 최대 12%이었다. 이와 같이 운전압력이 증가함에 따라 초기투과유속의 감소가 큰 현상은 압력이 증가함에 따라 투과흐름이 증가하고, 이에 비례하여 분리막 표면으로 이동하는 입자의 양이 증가하므로 막표면에 형성되는 투과저항이 증가하는 것과 더불어 지속적으로 입자들의 누적에 기인한 눌림현상으로 저항층의 구조가 보다 치밀해지기 때문이다[9].

운전압력에 의한 막오염 형태 및 투과기구를 알아보기 위하여 운전시간과 투과저항의 시간변화를 dR/dt 와 의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 막오염 형태는 운전시간에 대한 변화율의 기울기가 음(-)의 값을 보이면 케익여과 형태를, 양(+)의 값을 나타내면 세공막힘 형태를 나타낸다. 무기 현탁입자의 종류에 따른 막오염의 크기는 앞서 살펴본 바와 같이 벤토나이트 현탁액이 컸으며, 막오염의 변화율도 벤토나이트 현탁액이 알루미나 현탁액보다 큰 경향을 나타내었다. 또한, 막오염 형태에 있어서 큰 차이는 벤토나이트 현탁액에서 세공

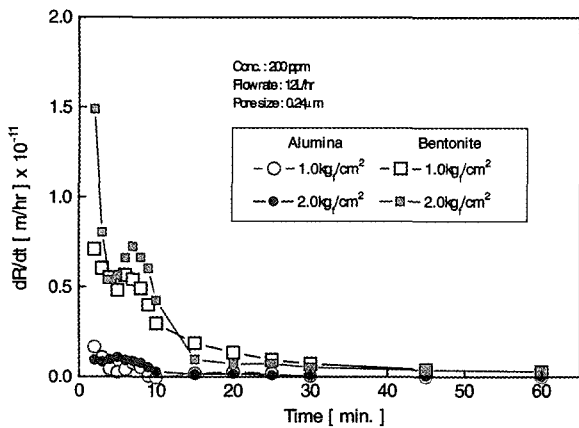


Fig. 5. dR/dt analysis with time for different trans-membrane pressure.

막힘에 의한 오염이 알루미늄 현탁액보다 현저히 크게 나타났다. 이 같은 현상은 Fig. 2의 현탁입자의 크기분포특성에 나타난 바와 같이 분리막의 세공크기와 비슷한 크기의 입자가 벤토나이트 현탁액에 상대적으로 많음에 기인하는 것으로 사료된다. 그리고 투과저항 변화율은 벤토나이트 현탁액의 경우 운전초기에는 컷으나 운전시간 25분 이후에는 일정하였고, 알루미늄 현탁액의 경우에는 운전시간 15분 이후에 일정한 값을 보였다. 운전압력에 따른 벤토나이트 현탁액의 막오염 형태는 운전압력이 높을 때 보다 강한 초기 케익오염 현상이 발생하였으며, 세공막힘에 의한 오염은 운전시간 3분에서 운전압력이 낮을 때보다 강하고 길게 나타났다. 반면 알루미늄 현탁액에서는 운전초기에 상반되는 막오염 형태를 보였다. 운전압력 1.0 kg/cm^2 에서는 초기 케익오염이 발생한 후 운전시간 5분 후에 세공막힘오염이 나타났지만 운전압력 2.0 kg/cm^2 에서는 초기의 미약한 케익오염이 발생한 후 운전시간 5분까지 세공막힘에 의한 오염이 상대적으로 길게 나타났다. 이는 운전압력의 변화에 따라 콜로이드 입자들이 막표면으로 이동하여 막표면에 존재하는 세공에 도달하는 속도가 다르다는 것을 의미한다.

동일한 운전조건에서 운전압력이 증가하면 투과방향으로 항력이 증가하여 입자들이 막표면으로 이동하는 속도가 빨라진다. 운전압력이 증가하면 케익오염을 발생시키는 큰 입자들과 세공막힘을 일으킬 수 있는 상대적으로 작은 입자들 사이의 이동속도 차이가 작기 때문에 운전압력이 낮을 때보다 케익오염과 세공막힘오염이 발생하는 시간적 지연이 감소하는 것으로 해석

Table 1. Flux Decline Equation for Different Fouling Mechanism

Mechanism	Equation	Regression form
Complete Blocking (pore blocking)	$j = \exp(-k_b t)$	$-\ln(j) = k_b t$
Standard Blocking (pore constriction)	$j = (1+2k_s t)^{-2}$	$j^{-1/2} = 1+2k_s t$
Cake Filtration	$j = (1+2k_c t)^{-1/2}$	$j^2 = 1+2k_c t$

* $j = J/J_0$

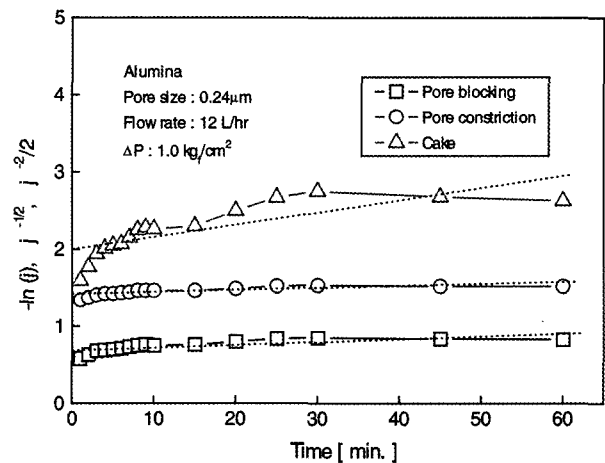


Fig. 6. Comparison of relative permeate flux (symbols) on inorganic particle with fouling model in the linear form (dot line).

할 수 있다.

4.2. 막오염의 크기

투과유속을 감소시키는 막오염의 형태와 크기, 발생 시간을 파악하면 이를 적절히 제어하여 막 성능을 효과적으로 유지할 수 있다. Fig. 5는 여과과정 중 운전 시간에 따라 세공막힘과 케익오염의 발생시기와 대략적인 크기를 보여주지만 막오염에 대한 정확한 크기와 성분은 제공하지 못한다. 식(3)과 같이 표현되는 Hermia의 정압막힘여과(constant pressure blocking filtration) 모델 식을 비 투과유속 식으로 사용하면 각 성분오염에 대한 상대적인 정량적 평가를 할 수 있으며, 막오염 형태에 따른 비 투과유속 식은 Table 1과 같이 표현된다[12,14].

Fig. 6은 알루미늄 현탁액의 투과유속감소에 원인이 되는 완전세공막힘, 표준세공막힘 및 케익층 형성에 의한 각 오염의 크기를 알아보기 위하여 Fig. 4의 운전

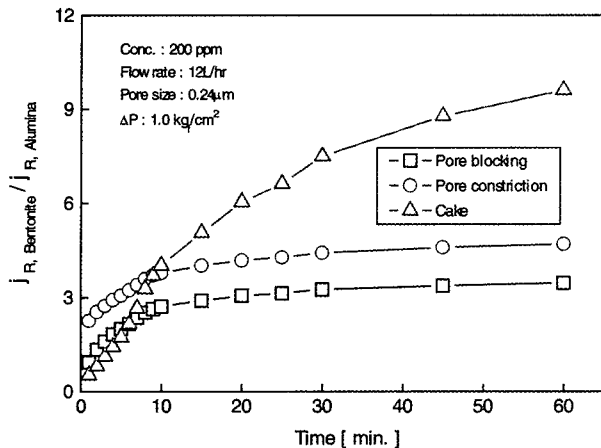


Fig. 7. Variation of the ratio of regressed relative permeate flux with time for different inorganic particles.

압력 1.0 kg/cm²의 알루미나의 자료를 Table 1에 나타낸 회귀분석법으로 나타낸 것이다. 그림에서 점선은 Table 1에 나타낸 회귀모델 식에 의해 도식한 결과의 성분오염에 대한 회귀직선이며, 성분오염에 대한 선형성을 판단하는 직선의 회귀계수(regression coefficient)와 성분오염의 속도상수(rate constant, k_b , k_s , k_c)를 Table 2에 나타내었다[14]. Fig. 6에 도시된 비 투과유속의 회귀직선으로부터 Fig. 5의 세공막힘오염은 각각 완전세공막힘과 표준세공막힘으로 세분하여 해석할 수 있음을 보여주며, 막오염의 형태는 특정 형태의 오염에 의해 단독으로 지배받기보다는 전체오염에 미치는 크기는 다르지만 세 가지 오염이 함께 발생하고 있음을 알 수 있다. Table 2에 나타낸 입자종류에 따른 성분오염의 속도상수를 비교했을 때 세공막힘에 비해 케익여과에 의한 오염속도가 빨랐으며, k_b , k_s , k_c 총량을 기준으로 산출된 알루미나 현탁액의 막오염의 정량적인 크기는 완전세공막힘이 9.35%, 표준세공막힘이 약 6.82%이었으며, 케익여과에 의한 오염은 약 83.83%이었다. 벤토나이트 현탁액의 성분 오염의 크기를 알아보기 위하여 알루미나 현탁액에 대한 벤토나이트 현

탁액의 회귀 비 투과유속의 비를 Fig. 7에 나타내었다. 벤토나이트 현탁액의 막오염은 알루미나 현탁액보다 월등히 크고 운전시간이 지속됨에 따라 계속 증가하였고, 케익여과에 의한 오염이 세공막힘에 의한 오염보다 크다는 것을 알 수 있다. 성분오염의 변화형태는 완전세공막힘과 표준세공막힘은 운전시간 10분까지 급격히 증가하였으나 이후에 증가율이 완만하게 증가하는 거동을 보였지만 케익오염의 거동은 계속적으로 급격히 증가한 결과를 나타냈다. 그리고, 벤토나이트 현탁액의 성분오염의 크기는 알루미나 현탁액보다 컸으며, 완전세공막힘은 평균 0.99배, 표준세공막힘오염은 1.35배 그리고 케익오염은 평균 2.13배 컸다. 운전시간 30분을 기준으로 한 크기는 완전세공막힘 약 2.26배, 표준세공막힘오염 4.43배 그리고 케익오염은 평균 7.50배 이었다.

4.3. 순환흐름속도의 영향

Cross flow의 순환흐름의 속도가 무기 콜로이드 현탁액의 투과유속 감소에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 현탁액의 도입유량에 12 L/hr와 24 L/hr로 달리 공급했을 때 투과유속 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 현탁액의 투과유속은 순환흐름속도가 큰 쪽이 증가하는 거동을 나타냈으며, 초기의 투과유속 감소도 작았다. 이는 현탁액의 순환흐름속도를 12 L/hr에서 24 L/hr로 증가시킴에 따라 정밀 여과막의 모세관속을 흐르는 현탁액의 흐름형태는 레이놀즈수가 2144인 층류에서 레이놀즈수가 4288인 난류로 변하여 난류흐름에 의한 동력학적 혼합효과의 증가로 막표면에서 투과저항 감소효과가 크기 때문이다. 운전시간에 따른 투과유속의 변화는 운전초기에는 흐름속도가 증가하여도 크게 변하지 않았으나 시간이 지남에 따라 조금씩 증가하다가 거의 일정해지는 정상상태에 도달하는 경향을 나타내었다. 운전초기에 순환흐름의 속도가 증가하여도 현탁액의 투과유속이 거의 증가하지 않는 이유는 막표면으

Table 2. Linear Least Squares Regression Results (Rate Constant and Regression Coefficient) of Different Fouling Models for 1.0 kg/cm² a)

Rate constant & Regression coefficient	Complete blocking (pore blocking)		Standard blocking (pore constriction)		Cake filtration	
	k_b	R ²	k_s	R ²	k_c	R ²
Alumina	0.00362	0.78348	0.00264	0.79914	0.03246	0.80643

* a) rate constants k_b , k_s , k_c are in 1/min.

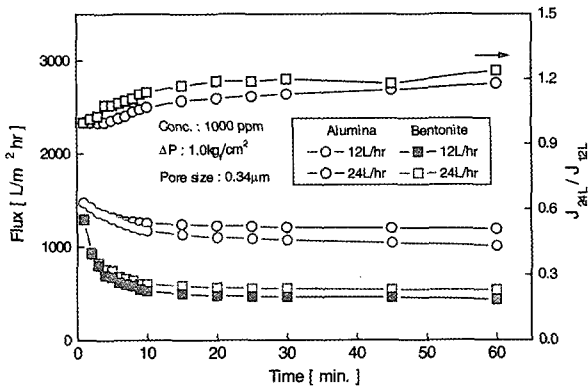


Fig. 8. Effect of cross flow velocity on permeate flux decline.

로 이동한 입자들이 막표면에 누적되어 케익층을 형성하기 때문이다. 그리고 일정시간이 지난 후 케익층이 일정한 두께에 도달된 후에 순환흐름에 의해 케익표면의 입자들의 쓸려나가 투과유속은 증가하다가 점차 표면에 입자들이 쌓이는 속도와 이탈하는 속도가 같아져 투과유속은 일정해진다[10]. 본 실험에서 순환흐름속도 증가에 따른 벤토나이트 현탁액의 초기 투과유속의 증가현상이 알루미나 현탁액에서 보다 빨리 나타났으며, 투과유속의 증가율도 알루미나 현탁액보다 조금 높았다. 이와 같은 현상은 입자분포특성에 나타난 바와 같이 크기가 $0.3 \mu\text{m}$ 보다 작은 입자와 $0.9 \mu\text{m}$ 보다 큰 입자의 분포비율이 알루미나 현탁액보다 많기 때문이라 판단되며, 이는 이들 입자들이 순환흐름의 영향을 강하게 받는 것으로 해석할 수 있다. 또한, 순환흐름속도의 증가에 따른 투과유속의 증가는 벤토나이트 현탁액이 알루미나 현탁액보다 컸다. 동일한 운전조건에서 순환흐름의 투과유속증가에 대한 효과를 나타내는 J_{24}/J_{12} 값은 벤토나이트 현탁액이 평균 1.135, 알루미나 현탁액은 평균 1.065이었으며, 현탁액의 투과유속 증가는 벤토나이트 현탁액이 13.5%, 알루미나 현탁액은 6.5% 증가하였다. 순환흐름속도 변화에 따른 막오염 형태를 Fig. 9에 나타내었다. 운전초기의 막오염 형태는 순환 흐름속도의 변화에 따라 큰 변화를 보이지 않았지만 순환흐름속도가 증가함에 따라 투과저항은 모두 감소하였다. 순환흐름속도가 낮은 경우에는 현탁 입자의 종류에 상관없이 세공막힘에 의한 오염이 순환 흐름속도가 큰 경우보다 컸으며, 발생횟수도 2회씩 나타났다. 벤토나이트 현탁액의 막오염 형태는 순환흐름속도의 영향을 크게 받지 않았으며, 세공막힘오염의

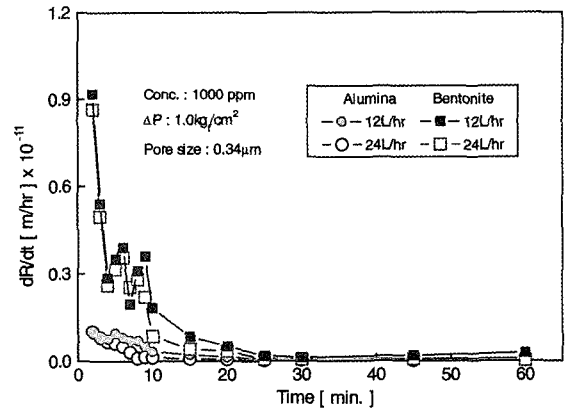


Fig. 9. dR/dt analysis with time for different cross flow velocity.

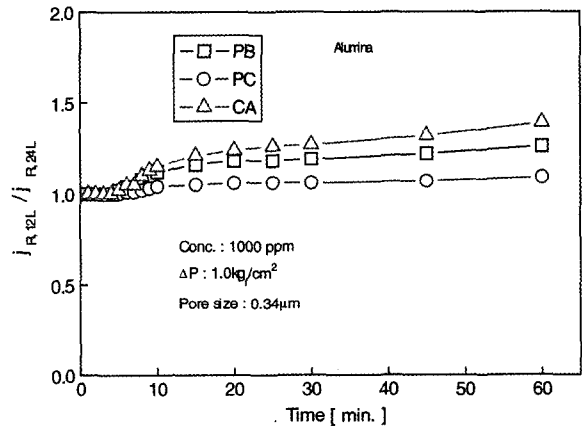


Fig. 10. Variation of the ratio of regressed relative permeate flux with time for different inorganic particles.

발생시기도 동일하였다. 막오염의 크기는 케익오염이나 세공막힘오염 모두 알루미나 현탁액 보다 컸으며, 특히 세공막힘오염이 현저하게 크게 나타났다. 한편 알루미나 현탁액의 막오염 형태는 순환흐름속도가 작은 경우에는 1차 세공막힘 현상이 운전시간 3분에 나타난 후 이어서 운전시간 6분에 2차 세공막힘이 발생하였고, 순환흐름속도가 큰 경우에는 운전시간 7분에 미약하게 1회 발생하였으나 순환흐름속도가 작을 때보다 세공막힘이 늦게 발생하는 세공막힘 지연현상이 발생하였다. 이와 같이 순환흐름속도가 저속인 경우에는 순환흐름에 의해 쓸려나가는 입자들의 양이 적어 막표면에 케익층이 증가하므로 2차 세공막힘을 일으킬 수 있는 입자들이 케익층을 통과하여 막표면에 도달하는 시간이 길어지기 때문으로 해석할 수 있다. 그리고 순환흐름속도증가에 따른 세공막힘 지연현상은

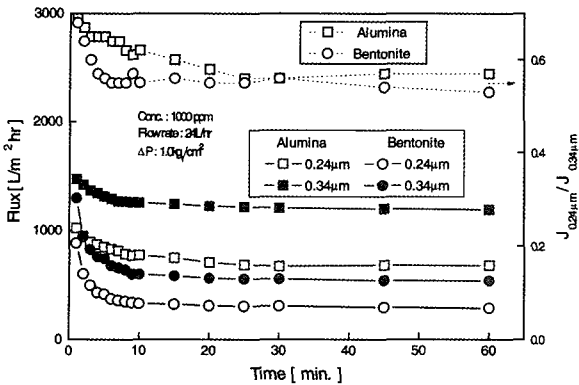


Fig. 11. Effect of membrane pore size on permeate flux decline.

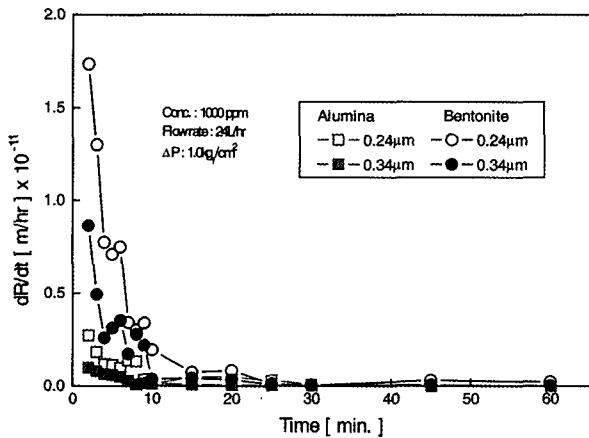


Fig. 12. dR/dt analysis with time for different membrane pore size.

막표면에 누적되는 양보다는 휩쓸려 나가는 입자가 많아 막표면에 누적되어 케익층을 형성하거나 세공막힘을 일으킬 수 있는 입자들의 양이 감소하기 때문인 것으로 해석할 수 있다[15].

순환흐름속도 변화에 대한 알루미나 현탁액의 성분 오염의 크기를 알아보기 위하여 흐름속도 24 L/hr에 대한 12 L/hr의 현탁액의 회귀 비 투과유속의 비를 Fig. 10에 나타내었다. 회귀 비 투과유속의 비값이 모두 1보다 컸다. 이는 순환흐름속도 12 L/hr의 막오염 및 성분오염의 크기가 순환흐름속도 24 L/hr일 때 보다 크다는 것을 의미한다. 회귀 비 투과유속의 비가 운전초기에는 1의 값을 나타내는 것은 순환흐름속도의 증가가 투과유속증가에 영향을 주지 않는 것을 의미하고, 운전시간이 경과함에 따라 순환흐름속도가 24 L/hr인 흐름의 성분오염의 크기가 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 순환흐름속도에 따른 성분오염의

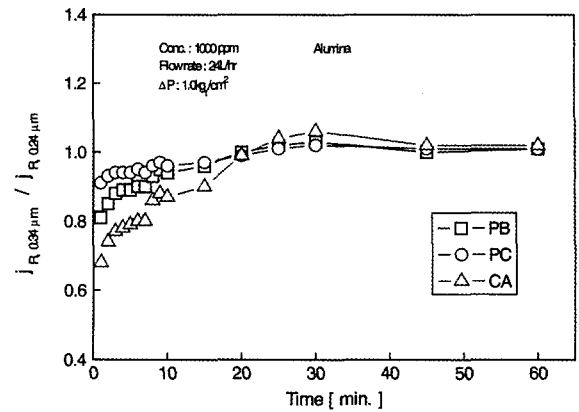


Fig. 13. Variation of the ratio of regressed relative permeate flux with time for different pore size.

비 값은 완전세공막힘은 평균 1.09배, 표준세공막힘오염은 1.03배 그리고 케익오염은 평균 1.39배이었으며, 이는 순환흐름속도를 증가시키면 케익오염의 감소효과가 가장 크고 표준세공오염의 감소효과가 작음을 나타낸다.

4.4. 세공크기의 영향

분리막의 세공크기가 현탁액의 투과유속에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 평균 세공이 0.24 μm와 0.34 μm인 막의 투과유속 변화를 Fig. 11에 나타냈다. 투과유속은 분리막의 세공크기에 관계없이 운전초기에 급격히 감소하다가 점차 감소량이 줄어들어 준 정상상태에 도달하였다. 준 정상상태에 도달하는데 소요된 시간은 벤토나이트 현탁액은 약 15분, 알루미나 현탁액의 경우에는 약 25분이었다. 이와 같이 운전시간이 지남에 따라 투과유속이 점차 감소하는 것은 배제된 입자들에 의해 막오염이 점차 증가하는 것을 의미한다. 세공크기에 따른 투과유속의 감소는 세공의 크기가 작을 경우가 세공의 크기가 큰 경우에 비하여 컸다. 운전시간 10분까지 세공크기에 따른 투과유속 비($J_{0.24\mu m} / J_{0.34\mu m}$)의 감소는 알루미나 현탁액에 비해 벤토나이트 현탁액에서 초기에 빠르고 크게 나타났으며, 벤토나이트 현탁액은 0.68~0.55이었고 알루미나 현탁액은 0.69~0.61이었다. 이는 세공크기가 작은 막에서 투과유속의 감소가 크다는 것을 의미한다. 세공크기가 증가한데 다른 투과유속의 증가는 알루미나 현탁액이 평균 1.61배 그리고 벤토나이트 현탁액이 1.76배 증가하였다. 그리고 세공의 크기가 같을 때에는 현탁입자 종류에 따른 투과유속의 감소형태는 벤토나이트 현탁액

의 투과유속감소가 알루미늄나 현탁액보다 크고 빨랐다. 모세관 막의 세공크기에 따라 투과유속을 감소시키는 막오염 형태의 변화를 Fig. 12에 도시하였다. 투과유속을 감소시키는 막오염은 세공막힘과 케익에 의한 오염이 함께 나타나는 혼합형태를 보였으며, 세공크기에 따른 막오염의 크기는 세공의 크기가 0.24 μm 인 막이 0.34 μm 인 막보다 컸다. 알루미늄나 현탁액의 경우 세공 크기가 0.24 μm 인 막에서는 초기의 강한 케익오염이 발생한 후 운전시간 5분에 짧고 강한 1차 세공막힘오염이 발생하였으며, 이어서 운전시간 10분과 20분 사이에 완만하고 지속적인 2차 세공막힘이 나타났다. 그러나 세공의 크기가 0.34 μm 의 막에서는 운전시간 9분의 아주 미약한 세공막힘오염을 제외하고는 완만한 케익오염이 지배적이었다. 한편 벤토나이트 현탁액의 막오염 형태는 세공크기의 차이에도 불구하고 알루미늄나 현탁액과는 달리 유사한 거동을 나타냈다. 세공크기가 0.24 μm 인 막의 오염형태는 운전초기에 빠르고 짧은 2회의 세공막힘과 운전시간 15분에 발생한 느리고 완만한 2차 세공막힘을 제외하고는 케익여과에 의한 오염이 지배적이었다. 반면 세공크기가 큰 0.34 μm 인 막의 오염형태는 운전초기에 알루미늄나 현탁액에 비해 상대적으로 강한 세공막힘오염이 연이어 발생하는 결과를 보였다. 이는 세공크기에 의해 현탁입자의 투과거동이 다름을 나타낸다. 이와 같이 세공크기가 작은 막에서 세공막힘오염이 여러 번 발생하는 이유는 크기가 큰 현탁입자들이 막 표면에 누적되어 케익층을 형성한 후 이동속도가 느린 작은 입자들이 케익층을 통과하여 표면의 세공을 막아버리기 때문이다. 그리고 이들 입자 위에 또 다른 입자들이 연속적으로 쌓여 케익층이 두꺼워져 일어나는 세공막힘 지연효과의 영향이라 사료된다. 세공의 크기에 따라 변하는 성분오염의 상대적인 크기를 비교하기 위하여 성분오염에 해당하는 회귀 비 투과유속의 비를 Fig. 13에 나타내었다. 각 성분오염의 회귀 비 투과유속의 비($j_{R,0.34\mu\text{m}}/j_{R,0.24\mu\text{m}}$)는 모두 1 보다 작은 값을 보였으며, 완전세공막힘은 0.93, 표준세공막힘은 0.96 그리고 케익오염의 비는 0.86이었다. 이는 세공의 크기가 작은 0.24 μm 막의 모든 성분오염이 세공이 큰 막보다 크다는 것을 의미하며, 성분오염의 합으로 나타나는 총 막오염도 당연히 크다는 것을 의미한다. 또한 전체 투과저항이 크고 이에 따른 투과유속은 감소한다. 운전시간 20분까지는 완전세공막힘과 표준세공막힘에 의한 회귀 비 투과유

속 비가 케익오염의 값보다 컸으나 이후에는 세 가지 성분오염의 회귀 비 투과유속의 비 값이 차이가 크지 않았다.

5. 결론

정밀여과 모세관 막을 이용하여 무기 미립자를 함유한 현탁액의 막오염에 따른 투과유속 감소특성 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 현탁입자의 종류에 따른 투과거동은 알루미늄나 현탁액의 투과유속이 벤토나이트 현탁액보다 1.16~3.25배 컸으며, 전체적으로 평균 2.0배 정도 컸다. 운전압력을 2배 증가시켰을 때 알루미늄나 현탁액의 투과유속은 평균 1.78배 증가한 반면 벤토나이트의 경우에는 1.66배 증가하여 알루미늄나 현탁액의 증가율이 더 컸다. 벤토나이트 현탁액의 성분오염의 크기는 알루미늄나 현탁액보다 보다 컸으며, 완전세공막힘은 평균 0.99배, 표준세공막힘오염은 1.35배 그리고 케익오염은 평균 2.13배이었다.

2) 순환흐름속도 증가에 따른 투과유속의 증가는 벤토나이트 현탁액이 알루미늄나 현탁액보다 컸으며, 동일한 운전조건에서 순환흐름의 투과유속증가에 대한 효과를 나타내는 J_{24l}/J_{12l} 값은 벤토나이트 현탁액이 평균 1.135, 알루미늄나 현탁액은 평균 1.065이었으며, 현탁액의 투과유속 증가는 벤토나이트 현탁액이 13.5%, 알루미늄나 현탁액은 6.5% 증가하였다. 순환흐름속도가 낮은 경우에는 현탁입자의 종류에 상관없이 세공막힘에 의한 오염이 순환흐름속도 큰 경우보다 컸으며, 발생횟수도 2회씩 나타났다. 순환흐름속도에 따른 성분오염의 비 값은 완전세공막힘은 평균 1.09배, 표준세공막힘오염은 1.03배 그리고 케익오염은 평균 1.39배이었으며, 순환흐름속도를 증가시키면 케익오염의 감소효과가 가장 크고 표준세공오염의 감소효과는 작았다.

3) 세공크기에 따른 투과유속의 감소는 세공의 크기가 작을 경우가 세공의 크기가 큰 경우에 비하여 컸다. 운전시간 10분까지 세공크기에 따른 투과유속 비($J_{0.24\mu\text{m}}/J_{0.34\mu\text{m}}$)의 감소는 알루미늄나 현탁액에 비해 벤토나이트 현탁액에서 초기에 빠르고 크게 나타났으며, 벤토나이트 현탁액은 0.68~0.55이었고 알루미늄나 현탁액은 0.69~0.61이었다. 세공크기가 0.24 μm 인 막에서 벤토나이트 현탁액의 오염형태는 미약한 세공막힘오염이 3회 분산되어 발생한 반면 세공크기가 큰 0.34 μm

인 막의 오염형태는 운전초기에 상대적으로 강한 세공 막힘오염이 연이어 발생하는 결과를 보였다. 성분오염의 회귀 비 투과유속의 비($j_{R,0.34\mu m}/j_{R,0.24\mu m}$)는 모두 1 보다 작은 값을 보였으며, 완전세공막힘은 0.93, 표준세공막힘은 0.96 그리고 케익오염의 비는 0.86이었다.

감 사

본 연구는 경일대학교 교내연구비지원에 의해 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

기 호 설 명

A	membrane area [m^2]
J	permeate flux [$L/m^2 hr$]
J_0	pure water flux [$L/m^2 hr$]
J_1	permeate flux at $t=1$ min. [$L/m^2 hr$]
k	constant in generalized model [-]
ΔP	pressure difference [kg/cm^2]
R	permeate resistance [m^{-1}]
R_0	membrane resistance [m^{-1}]
R_c	cake resistance [m^{-1}]
R_p	pore blocking resistance [m^{-1}]
t	time [h]
μ	viscosity [pa/s]

참 고 문 헌

1. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992).
2. 木村尙史, 膜學實驗 シリ-ス"-日本膜學會編, p86, 共立出版社, 東京 (1993).
3. A. S. Jonsson, J. Lindau, R. Wimmerstedt, J. Brinck, and B. Jonsson, Influence of the concentration of a low-molecular organic solute on the flux reduction of a polyether-sulphone ultrafiltration membrane, *J. Membrane Sci.*, **135**, 117 (1997).
4. A. B. Koltuniewicz, R. W. Field, and T. C. Arnot, Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline, *J. Membrane Sci.*, **102**, 193 (1995).
5. Y. K. Benkahla, A. Ould-Dris, M. Y. Jaffrin, and D. Si-Hassen, Cake growth mechanism in cross-flow micrifiltration of mineral suspension, *J. Membrane Sci.*, **98**, 107 (1995).
6. C. Visvanathan and R. Ben Aim, Study on colloidal Membrane fouling mechanism in crossflow microfiltration, *J. Membrane Sci.*, **45**, 3 (1989).
7. R. Jiratananon, D. Uttapap, and C. Tangamornsuksun, Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice, *J. Membrane Sci.*, **129**, 135 (1997).
8. 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).
9. S. S. Madaeni, Ultrafiltration of very dilute colloidal mixtures, *Colloid & Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, **131**, 109 (1998).
10. R. Rautenbach and G. Schock, Ultrafiltration of macromolecular solutions and crossflow microfiltration of colloidal suspension, *J. membrane Sci.*, **36**, 231 (1988).
11. G. T. Vladisavljevic, S. K. Milonjic, and V. L. Pavasovic, Flux decline and gel resistance in unstirred ultrafiltration of aluminium hydrous oxide sol, *J. Colloid and Interface Sci.*, **176**, 491 (1995).
12. J. Hermia, Constant pressure blocking filtration laws- Application to power law non-Newtonian fluids, *Trans IChemE.*, **60**, 183 (1982).
13. S. S. Madaeni, Ultrafiltration of very dilute colloidal mixtures, *Colloid & Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, **131**, 109 (1998).
14. R. Snodhi, Y. S. Lin, and F. Alvarez, Crossflow filtration of chromium hydroxide suspension by ceramic membranes: fouling and its minimization by backpulsing, *J. Membrane Sci.*, **174**, 111 (2000).
15. 박진용, 김현우, 최창균, "테일러와류 정밀여과에서 막오염의 실험적 연구 및 모델링", *멤브레인*, **13**(2), 88-100 (2003).