

## 벤토나이트 현탁액에 의한 정밀여과 막의 오염특성

남 석 태<sup>†</sup> · 한 명 진

경일대학교 공과대학 화학공학과  
(2008년 2월 12일 접수, 2008년 3월 12일 채택)

### Fouling Behavior of Bentonite Colloidal Suspensions in Microfiltration

Suk-Tae Nam<sup>†</sup> and Myeong-Jin Han

Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea  
(Received February 12, 2008, Accepted March 12, 2008)

**요 약:** 벤토나이트 현탁액에 의한 폴리에틸렌 정밀여과 모세관 막의 오염특성에 대하여 검토하였다. 막오염의 원인은 막표면 위에서 생성되는 케익층의 성장과 입자들이 세공을 막는 표준 및 완전세공막힘 때문이었으며, 막오염은 이들 세 가지 오염형태가 동시에 발생하지만 케익여과오염에 의해 크게 지배를 받는다. 운전압력 1.0 kgf/cm<sup>2</sup>에서 총 막오염에 대한 성분오염의 비율은 표준세공막힘 3.36%, 완전세공막힘 3.18% 그리고 케익여과오염 93.46%이었다. 현탁액의 농도가 1000 ppm인 경우에는 완전세공막힘 1.71%, 표준세공막힘 1.90% 그리고 케익여과오염이 96.39%이었으며, 운전초기에 총 오염의 96.14%가 발생했다. 총 오염에 대한 케익여과의 영향은 세공이 0.34 μm막에서 컸다. 순환흐름속도의 증가로 인해 성분오염은 약 10.20% 감소하였고, 총 오염에 대한 세공막힘의 비율은 높았다.

**Abstract:** Fouling behavior of polyethylene capillary membranes was examined by measuring the flux of bentonite colloidal suspensions through the cross flow microfiltration. The membrane fouling was due to the three mechanisms: the cake formation on the membrane surface, the standard pore blocking and the complete pore blocking by particles. These mechanisms were simultaneously responsible for the membrane fouling, being significantly governed by the cake filtration. In the total fouling at 1.0 kgf/cm<sup>2</sup> TMP condition, the complete blocking was 3.36%, the standard blocking 3.18% and the cake filtration 96.05%. For 1000 ppm feed solution, the complete blocking was 1.71% compared with the standard blocking of 1.90% and the cake filtration of 96.39%. And 96.14% of the total fouling was generated at the initial period of filtration. The cake filtration effect was larger on 0.34 μm pore membrane than on 0.24 μm pore membrane. With the increase in cross flow velocity, the component fouling decreased by 10.20%, and the ratio of pore blocking to total fouling increased.

**Keywords:** membrane, microfiltration, fouling, pore blocking, cake filtration

#### 1. 서 론

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

막분리 여과공정은 간편한 공정조작에 의한 우수한 분리정제, 농축능력에도 불구하고 투과유속의 감소가

심하다는 단점이 있다. 콜로이드 용액의 투과유속 감소는 농도분극 및 막오염 현상에 기인하며, 운전초기의 짧은 시간 안에 급격히 발생함과 더불어 지속적으로 증가한다. 막오염 저감을 위해 오염에 대한 영향 인자를 파악하고 제어할 수 있어야 공정의 효율성을 향상시킬 수 있다. 막오염을 감소시키기 위해 막모듈에 펄스를 가하거나, 회전원판 모듈 및 cross flow 등을 사용하는 데 이는 흐름특성을 변화시켜 막표면에 입자들이 쌓이는 것을 방해하는 방법이다[2,3].

막오염에는 분리대상 입자와 세공의 크기에 따라 입자가 세공을 막거나 또는 세공벽에 흡착되어 유효투과

<sup>†</sup>주저자(e-mail : stnam@kiu.ac.kr)

면적을 감소시키는 세공막힘과 막표면에 케익층을 형성하는 케익여과 등이 있다. 막표면에 형성되는 케익층과 같은 가역적인 오염은 순환속도 및 흐름형태를 변화시킴으로써 어느 정도 제어할 수 있지만 입자들이 막표면이나 세공 속에 흡착된 비가역적 세공막힘오염은 미립자와의 상호작용을 고려한 적절한 막재질과 모듈 그리고 흐름속도와 역세척 등과 같은 운전조건을 함께 변화시켜야 효과적으로 감소시킬 수 있다[4,5].

Jiratananon[6] 등은 막오염의 형태가 투과유속 감소에 미치는 영향을 세공크기가 0.2  $\mu\text{m}$ 인 친수성 polyvinylidene fluoride (PVDF) 판틀형 막을 사용한 cross flow 정밀여과 공정을 이용하여 투과유속을 감소시키는 원인을 정압여과 모델을 도입하여 설명하였다. 그들은 bentonite, dextran, PEG, BSA 등의 단일 또는 혼합 현탁액의 투과유속이 감소하는 원인을 이들 현탁입자가 막표면이나 세공벽 등에 침착하는 세공막힘과 막표면에서의 농도분극과 케익층과 같은 오염을 발생시키기 때문이라 했다. 입자크기가 큰 bentonite 현탁액의 막오염 형태는 케익여과 모델에 의하여 지배된다 하였다. 크기가 작은 BSA 입자가 큰 입자와 함께 공존함으로써 투과유속은 감소하였는데 이는 크기가 작은 BSA에 의해 세공내부가 막히는 내부오염이 표면오염인 케익층과 함께 나타나기 때문이라 하였다. 또한, 그들은 알루미나 한외여과막을 이용하여 파인애플주스를 정제할 때 투과유속이 감소하는 원인은 분리막에 의해 배제된 파인애플주스 성분중의 셀룰로오스와 같은 거대입자들이 서로 응집하여 세공의 벽이나 막표면에 분리능이 있는 케익층과 같은 동력막(dynamic membrane)을 형성하기 때문이라 했다. 막오염으로 작용하는 동력막은 순환흐름속도를 증가시켜 막표면에 쌓이는 거대분자를 제거하여 동력막의 두께를 감소시켰다[7]. Bowen 등[8]은 교반형 전 여과공정에서 단백질용액을 사용한 폴리카보네이트막의 오염현상을 검토하였다. 분리막에 의해 배제된 단백질이 막표면에 케익오염층을 형성하는 것이 투과유속 감소의 주된 요인이며, 미세입자에 의한 세공막힘 현상은 운전초기에만 발생한다고 하였고, 교반속도를 증가시켜 막표면에서 단백질과 고분자막의 접촉시간을 줄여 막표면에 누적되는 단백질의 양을 감소시킨 결과를 보고하였다. Gourgues 등[9]은 십자류관형막을 이용한 bentonite 현탁액의 분리에서 순환흐름속도가 낮을 때는 여과입자들이 막표면에 쌓이는 케익여과 모델에 의해 지배되며, 흐름속도를 증가시킴

으로써 케익오염을 감소시켜 높은 배제율을 유지하면서 투과유속을 향상시켰다. Rautenbach 등[10]은 순환흐름속도에 의한 전단응력이 투과에 의한 항력보다 적으면 케익의 두께는 항력에 의해 지배되며, 순환흐름속도를 증가시켜 입자가 막표면에서 이탈하는 역확산 속도를 항력에 의해 막표면으로 이동하는 속도보다 크게 하여 막표면의 케익오염을 감소시킴으로써 투과유속을 증가시킨 결과를 보고하였다. 또한, Vladisavlievic 등[11]은 Amicon PM-10막을 이용한 수산화알루미늄 졸의 투과유속 감소현상을 해석하는데 케익여과 이론을 도입하였으며, 운전초기의 수초를 제외한 전공정에서 막표면에 누적된 케익층이 주된 투과저항으로 작용하였으며, 순환흐름속도를 증가시킴으로써 막투과 저항을 감소시킬 수 있다고 하였다.

분리여과공정에서 투과유속이 감소하는 원인은 막오염이 발생하기 때문이며, 따라서 막오염이 발생하는 것을 최소화하거나 발생한 막오염을 적절한 방법으로 제거하는 것이 여과성능인 투과유속을 증가시킬 수 있다. 본 연구는 분리막을 이용하여 콜로이드 현탁액의 정밀여과공정 중 여과성능 저하에 영향을 미치는 막오염의 발생형태와 기구에 대하여 분석함으로써 정밀여과 효율을 향상시킬 수 있는 적절한 운전조건을 제시하고자 정밀여과공정 중 운전조건에 따라 발생하는 막오염의 종류와 특성 그리고 성분오염이 전체 오염에 대해 차지하는 정량적인 크기 등을 살펴보고자 한다. 이를 위해 본 연구에서는 bentonite 미립자를 함유한 현탁액에 대해 정밀여과용 폴리에틸렌 모세관 막을 사용하여 운전압력, 현탁액의 농도, 막의 세공크기 및 순환흐름속도 등과 같은 운전조건이 투과성을 저해하는 막오염 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 투과유속 및 투과저항

정밀여과공정에 대한 투과유속은 식 (1)과 같이 막양쪽의 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 현

탁입자가 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].

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R} \quad (1)$$

$$R = R_0 + R_c + R_p \quad (2)$$

## 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 세공크기보다 상당히 작아 용질입자들이 막표면 및 내부의 세공 속으로 침투하여 세공벽에 부착됨으로써 세공의 일부 또는 전체를 막는 표준세공막힘(standard pore blocking) 그리고 용질입자의 크기가 막의 세공크기보다 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  $\Delta P$ 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  $n = 2.0$ , 표준세공막힘  $n = 1.5$ ,

중간세공막힘  $n = 1.0$ , 그리고 케익여과의 경우에는  $n = 0$ 으로 표현된다[3].

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

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

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

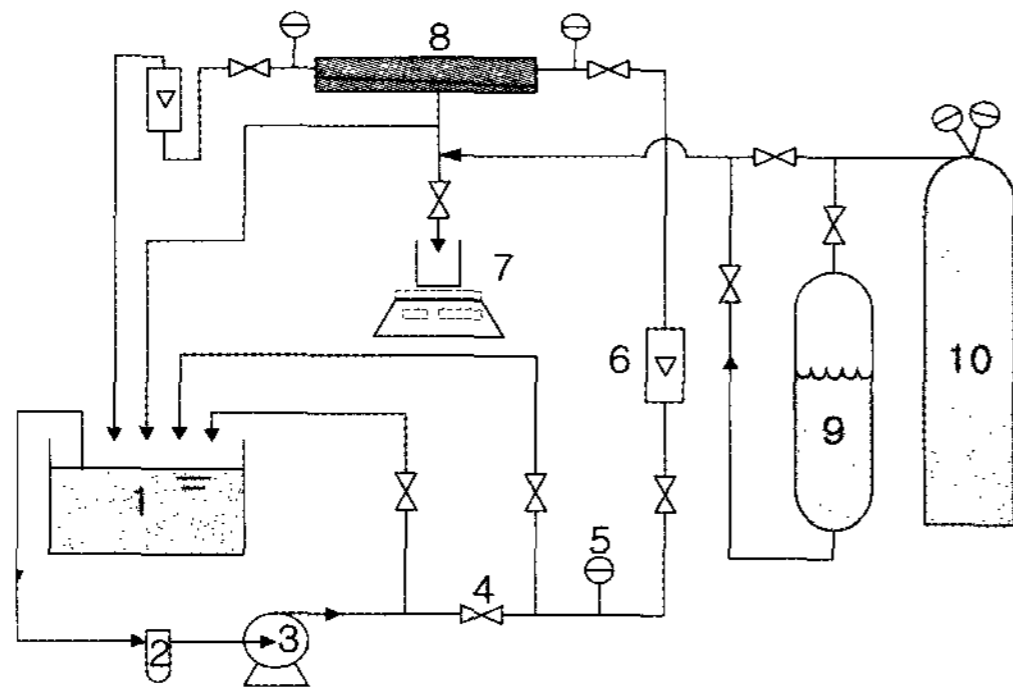
$$\frac{d^2R}{dt^2} = (n-1)R_0 k^2 (AJ_0)^{4-2n} [1 + k(2-n)(AJ_0)^{(2-n)}t]^{\frac{2n-3}{2-n}} \quad (6)$$

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)으로 표현된 바와 같이 운전압력과 투과유속의 비로써 간단하게 산출되며,  $dR/dt$ 은 연속된 투과저항 값의 차를 운전시간으로 나눴으로써 얻어진다. 운전시간이 지남에 따라 투과유속을 감소시키는 막오염 형태의 진행과정은 식 (4)로 표현되는  $dR/dt$ 와 운전시간 t의 관계를 도식함으로써 파악할 수 있다. t와  $dR/dt$ 의 관계에서 기울기가 양(+)이면 이에 따른 막오염은 분리대상 용질이 막 표면 및 내부에 존재하는 세공을 막아버리는 세공막힘에 의하여 지배되며, 기울기가 음(-)으로 나타내면 투과유속의 감소는 케익여과 모델에 의해 지배된다. 이는 시간에 따른  $dR/dt$ 의 기울기를 나타내는 식 (6)에 의해서 확인할 수 있다. 기울기  $d^2R/dt^2$ 은 (n - 1)에 비례하며,  $n = 0$ 인 케익여과 모델일 때에는 음의 기울기를,  $n > 1$ 인 세공막힘 모델에서는 양의 기울기 값을 나타낸다[4].

## 3. 실험

### 3.1. 재료 및 장치

막오염 특성을 검토하기 위해 투과유속실험에 사용된 현탁액 속에는 크기가 1.0  $\mu m$ 인 벤토나이트(Wyoben B11, USA) 미립자가 분산되어 있다. 콜로이드 현탁액의 제조와 분리막의 순수 투과도를 측정하기 위하여 초순수 제조장치(Modu Pure, LBMPP 1002)로 제조한 초



1. Feed tank      2. Pre-filter      3. Feed pump  
4. Needle valve    5. Pressure gauge    6. Flow meter  
7. Electric balance    8. Membrane module    9. Water tank  
10. Nitrogen bombe

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

순수를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 정밀여과용 분리막은 세공의 평균크기가 0.24 및 0.34  $\mu\text{m}$ 이고, 내경이 2 mm인 폴리에틸렌 모세관 막(Asahi kasei)을 사용하였다. 분리막의 투과성을 측정하기 위한 실험장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 원료를 저장하고 공급하기 위한 원료탱크와 이송펌프, 막의 투과성을 측정하기 위해 막을 장착한 막모듈 그리고 성능실험이 끝난 오염된 막을 세정하기 위한 역 세척용 순수탱크와 질소봄베 등으로 구성하였다. 원료탱크에는 공급액의 온도를 자유롭게 제어할 수 있는 가열과 냉각기능이 가능한 전열시스템을 설치하여 사용하였고, 막모듈로 이송되는 공급액의 온도는 25°C로 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 0~2.0  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , 공급액의 유량은 0~24 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 bentonite 입자의 크기는 광산란 입도계(ELS-8000, Phoatal)로 측정하였다. 현탁액의 분산매로는 초순수를

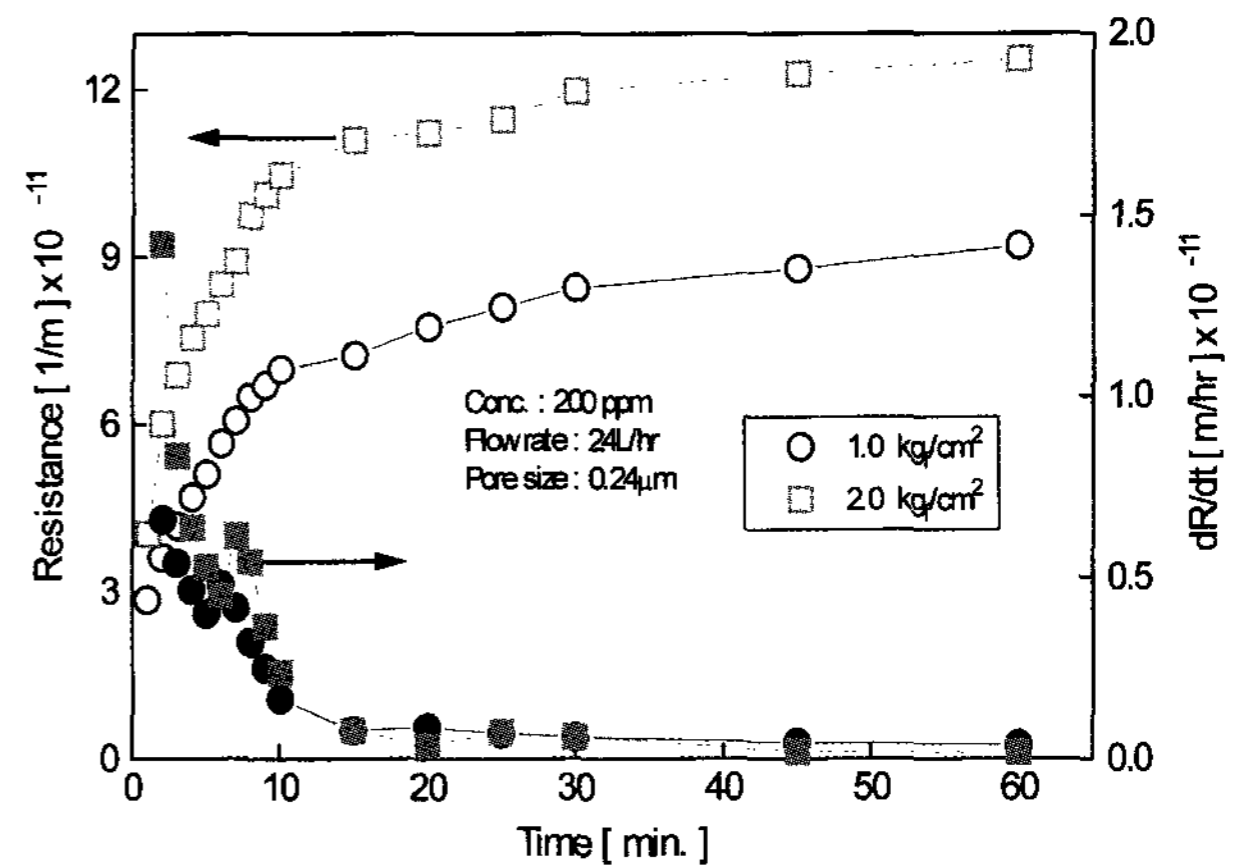


Fig. 2. Variation of the permeate resistances and its derivatives with time for different pressure difference.

사용하였고, 현탁액은 농도를 100 ppm으로 조정된 후 입자들의 응집을 방지하기 위해 초음파 세척기로 분산시켜 사용하였다. 입자의 크기분포는 평균 입자크기는 0.2  $\mu\text{m}$  정도인 입자가 약 6%, 0.5~0.9  $\mu\text{m}$  입자들이 약 88%, 1.0  $\mu\text{m}$  이상이 약 6% 정도로 이루어진 입자의 크기분포를 나타냈다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 운전압력의 영향

운전압력이 투과유속을 감소시키는 막오염의 척도인 투과저항에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 운전압력 1.0  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 과 2.0  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 농도가 200 ppm인 현탁액의 투과거동을 Fig. 2에 나타냈다. 운전압력 변화에 따른 투과저항은 운전압력이 높을 때보다 낮을 때보다 더 컸으며, 운전시간이 지속됨에 따라 계속 증가하였고, 운전초기에 투과저항이 증가하는 속도도 운전압력이 높을 때에 더 급격히 증가하였다. 이 같은 현상은 운전압력이 증가함에 따라 막을 통과하는 투과흐름이 증가하고, 이와 함께 막 표면으로 이동하는 현탁입자의 양이 증가하여 막에 의해 배제되는 입자의 양은 많아진다. 따라서 막 표면에 입자가 쌓여 막오염으로 작용하는 케익층의 두께가 증가하여 투과저항은 증가한다. 또한 운전시간이 지속됨에 따라 투과저항이 점차 증가하는 현상도 계속적으로 누적되는 입자들의 양적 증가와 이들 하중에 의한 눌림현상과 입자들의 상호침투에 의한 충전밀도가 증가함으로써 구조적으로 더 치밀해지기 때문이다[9]. 운전시간이 지남에 따라 투과저항이 증가하



는 속도는 점차 감소하는 형태를 나타냈으며, 운전압력이 높은 경우에 증가속도가 낮았다. 운전시간 10분을 기준으로 하여 60분 후의 투과저항의 증가율은 운전압력이 1.0 kgf/cm<sup>2</sup>일 경우에는 31.8% 증가하였고, 2.0 kgf/cm<sup>2</sup>로 일 경우에는 16.5% 증가하였다. 이는 운전초기에 막에 의해 배제된 입자들이 주로 막표면의 케익층 형성에 기여하였지만 운전시간이 지날수록 케익층에 의한 투과저항이 증가함으로써 투과방향으로의 기력이 감소하여 배제된 입자들의 일부분이 케익층을 형성하기보다는 순환흐름에 의해 휩쓸려 나가거나 또는 케익 표면에 쌓여있던 입자들이 휩쓸려 나가 투과저항이 감소되는 것으로 해석할 수 있다.

운전압력에 의한 막오염 형태는 운전시간에 따른 투과저항의 시간변화율(dR/dt)의 거동으로 판단할 수 있으며, 운전시간에 대한 변화율의 기울기가 음(-)의 값을 나타내면 케익여과, 양(+)의 값을 나타내면 세공막힘을 나타낸다. 운전압력에 따른 막오염의 형태는 케익여과와 세공막힘에 의한 오염이 혼합된 형태를 보였으나, 전체적으로 케익여과에 의한 오염이 지배적이었다. 또한, dR/dt 감소는 운전초기에는 운전압력이 높은 경우가 컸으나, 운전시간 15분 이후에는 거의 비슷하고 준정상상태와 같은 거동을 나타냈다. 운전초기 막오염의 형태는 운전압력이 2.0 kgf/cm<sup>2</sup>인 경우 강한 케익오염의 발생에 이어 운전시간 5분과 20분을 전후하여 세공막힘에 의한 오염이 나타났으며, 운전압력 1.0 kgf/cm<sup>2</sup>의 경우에는 상대적으로 약한 케익오염과 운전시간 4분과 15분을 전후하여 세공막힘이 약간 빠르게 나타났다. 이 같은 현상도 운전압력이 높으면 투과방향으로 항력이 증가함으로써 막표면으로 이동하여 누적되는 현탁 입자의 양이 많고, 이동속도가 빠르기 때문에 두께가 두껍고 치밀한 구조의 케익층을 형성하여 강한 케익오염과 세공막힘오염이 발생한다. 반면 운전압력이 낮으면 입자의 이동속도가 느리고 누적되는 양이 적어 두께가 얇고 성긴 구조의 투과 저항층이 형성되어 상대적으로 약한 케익과 세공막힘에 의한 오염을 보였다. 또 낮은 운전압력의 케익층은 입자들의 충전밀도가 낮아 접촉공간이 성기고 투과경로의 굴곡성이 작아 투과흐름에 동반하는 상대적으로 작은 입자들은 입체장애를 적게 받아 빈 공간을 채우기 쉬워 운전압력이 높을 때보다 세공막힘 오염이 조금 빨리 발생하는 것으로 판단된다.

**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	$j = (1 + 2k_c t)^{-1/2}$	$j^{-2} = 1 + 2k_c t$

\* $j = J/J_0$

4.2. 막오염의 크기

막오염의 형태와 크기, 발생시간을 파악하면 막성능을 저해하는 오염을 적절한 방법으로 제거 또는 감소시킴으로써 효율적인 분리조작 공정을 수행할 수 있다. Fig. 2의 결과는 운전시간에 따른 전체적인 막오염 형태와 상대적인 크기를 보여주지만 총오염에 대한 성분오염의 거동과 정량적인 오염 크기는 제시하지 않는다. 각 성분오염의 거동과 크기 그리고 전체 오염에 대한 비율 등을 정밀하게 파악하기 위하여 Fig. 2와 같은 형태로 표현되는 정압막힘여과(constant pressure blocking filtration) 모델 식보다는 회기 비 투과유속 식을 이용하면 각 성분오염에 대한 개별 거동과 크기를 보다 정확하게 평가할 수 있으며, 오염형태에 따른 회기 투과식은 아래와 같이 표현할 수 있다[12,14]. 막오염을 발생시키는 세공막힘과 케익층 형성에 의한 각 성분오염이 차지하는 비율을 알아보기 위하여 Table 1에 나타난 회기분석법을 이용하여 비 투과유속의 거동을 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에 표시한 실선과 점선은 실험자료의 비 투과유속에 대한 회귀직선이며, 실선은 운전시간 전체에 대해 회기법을 적용한 전 회기법(total regression method)을 나타내고, 점선은 운전시간을 영역별로 구분하여 구간에 대한 회기법을 적용한 구간 회기법(regional regression method)을 나타낸다. 이에 대한 선형성인 회귀계수(regression coefficient) R<sup>2</sup>는 Pearson moment 법을 이용하여 산출하였고, 성분오염의 크기는 회귀직선의 기울기인 속도상수(rate constant)로 산출하여 Table 2에 나타내었다[14]. Fig. 3은 성분오염의 크기에 대한 정량성과 시간에 따른 오염거동을 명확히 보여준다. 막 투과성을 저해시키는 오염이 비중은 다르지만 세 가지 오염이 동시에 발생함을 나타내며, 케익오염이 지배적임을 보여준다. Table 2에 운전압력 변화에 따른 성분오염에 대한 속도상수나 회귀계수를 비교했을 때

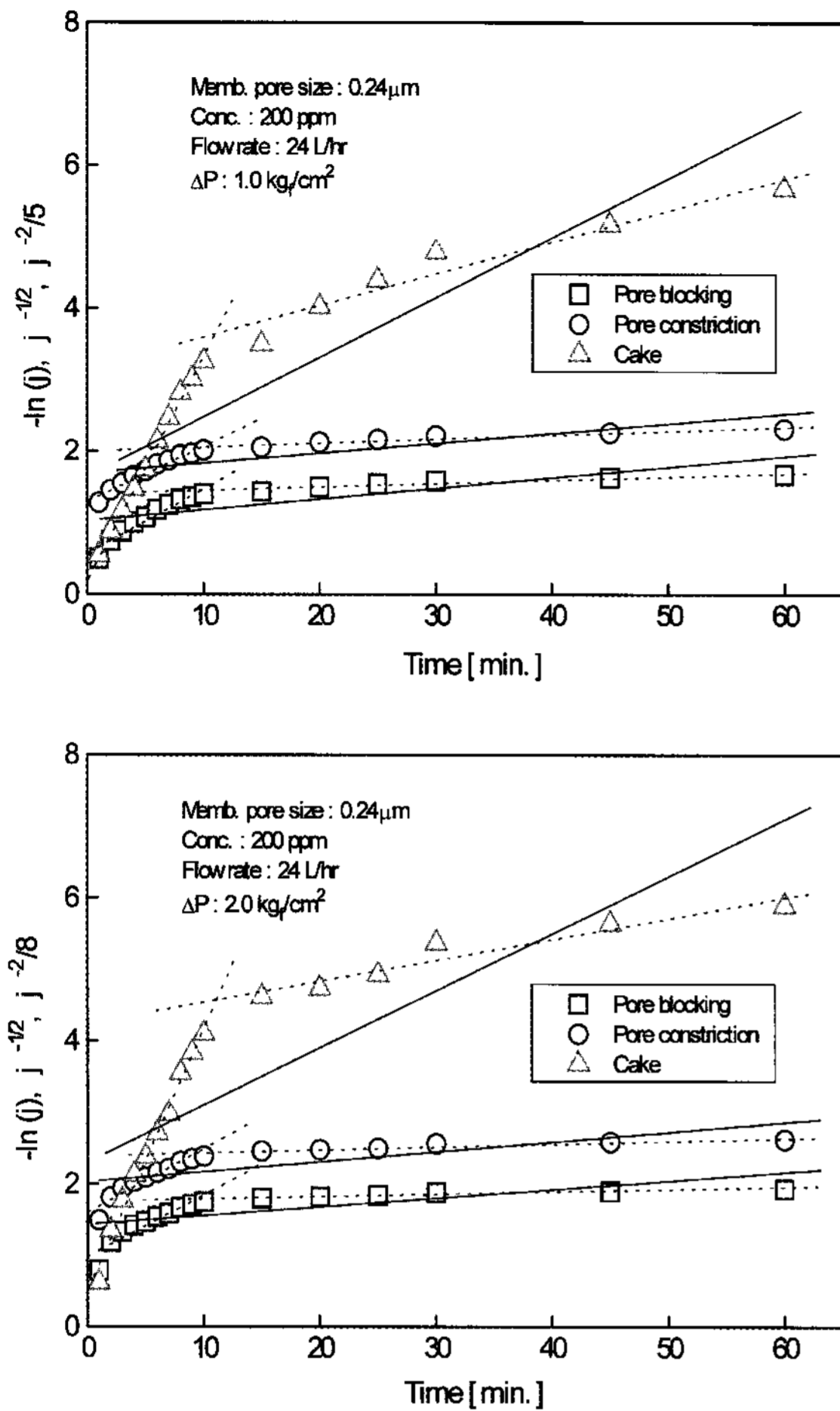


Fig. 3. Comparison of relative permeate flux (symbols) on bentonite particle with fouling model in the linear form (solid, dot line) for different pressure difference.

에도 케익오염과 세공막힘오염이 함께 나타났고, 케익오염이 상대적으로 크게 나타났다. Fig. 3에 실선으로 표시된 성분오염이 전체오염에 대해 차지하는 정량적인 크기는 Table 2의  $k_b$ ,  $k_s$ ,  $k_c$  총량을 기준하여 산출한 결과, 운전압력이 1.0 kg/cm<sup>2</sup>일 경우에는 완전세공막힘 3.36%, 표준세공막힘 3.18% 그리고 케익오염이 93.46%이었으며, 운전압력을 2.0 kg/cm<sup>2</sup>로 하였을 때에는 완전세공막힘 1.89%, 표준세공막힘 2.06%, 케익오염 96.05%로 양쪽 모두 케익오염이 지배적이었다. 전체오염의 크기는 투과압력이 높을 때가 컸으나 전체오염에 대한 세공막힘오염의 비율은 압력이 낮을 때 약 2.60% 정도 컸다. 그리고 Fig. 2에서 살펴본 바와 같이 막오염은 운전시간 10분을 전후로 거동이 확연히 다르고, 운전초기에 급격히 발생함을 알 수 있으며, 이는 Fig. 3의 회기법에서도 확인하였다. 그리고 운전시간에 따른 막오염의 발

Table 2. Linear Least Squares Regression Results (Rate Constant and Regression Coefficient) of Different Fouling Models for Different Operating Pressure<sup>a)</sup>

Regression range	Time (min)	Complete blocking (pore blocking)		Standard blocking (pore constriction)		Cake filtration	
		$k_b$	$R^2$	$k_s$	$R^2$	$k_c$	$R^2$
		$\Delta P : 1.0 \text{ kg/cm}^2$					
Total (solid line)	0~60	0.0151	0.753	0.0143	0.797	0.4198	0.899
Regional (dot line)	0~10	0.0939	0.969	0.0782	0.980	1.5464	0.999
	11~60	0.0049	0.937	0.0053	0.824	0.2232	0.963
$\Delta P : 2.0 \text{ kg/cm}^2$							
Total (solid line)	0~60	0.0126	0.689	0.0138	0.736	0.6417	0.838
Regional (dot line)	0~10	0.0088	0.924	0.0869	0.951	2.9358	0.993
	11~60	0.0028	0.962	0.0036	0.957	0.2357	0.963

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

생 크기를 보다 상세히 살펴보기 위하여 운전시간 10분을 경계로 점선으로 나타낸 구간 회기법(regional regression method)을 사용하였으며, 이 결과 운전시간 전체에 대해 회기법을 적용한 실선으로 나타낸 전 회기법(total regression method) 경우보다 큰 회귀계수( $R^2$ ) 값을 나타냈다. 이는 성분오염의 존재와 크기를 보다 정확하게 정량, 정성적으로 해석할 수 있는 자료를 제공한다. 이에 대한 회귀계수( $R^2$ ) 및 속도상수( $k_i$ )를 Table 2에 나타냈으며, 모든 성분오염은 운전시간 10분 이전에 대부분 발생함을 보여준다. 운전압력 1.0 kg/cm<sup>2</sup>일 경우에 운전초기에 전체오염의 88.0%가 발생했고, 운전압력 2.0 kg/cm<sup>2</sup>에서는 92.6%가 발생하였으며, 운전압력이 높을 때가 총괄오염과 초기오염이 더 컸다.

운전압력 변화에 따른 성분오염의 변화를 비교하기 위하여 회귀 비 투과유속의 비(ratio of regressed relative permeate flux, RRRPF)를 Fig. 4에 나타내었다. 각 성분오염의 회귀 비 투과유속의 비( $j_{R,2.0\text{kg/cm}^2}/j_{R,1.0\text{kg/cm}^2}$ )는 모두 1보다 큰 값을 보였다. 이는 운전압력이 증가함에 따라 성분오염과 전체 막오염이 증가하였음을 나타낸다. 성분오염의 증가크기는 케익오염이 가장 컸고, 표준세공막힘에 의한 오염이 제일 작았다. 표준세공막힘에 의한 RRRPF는 운전초기에 약간 증가하였으나 이후

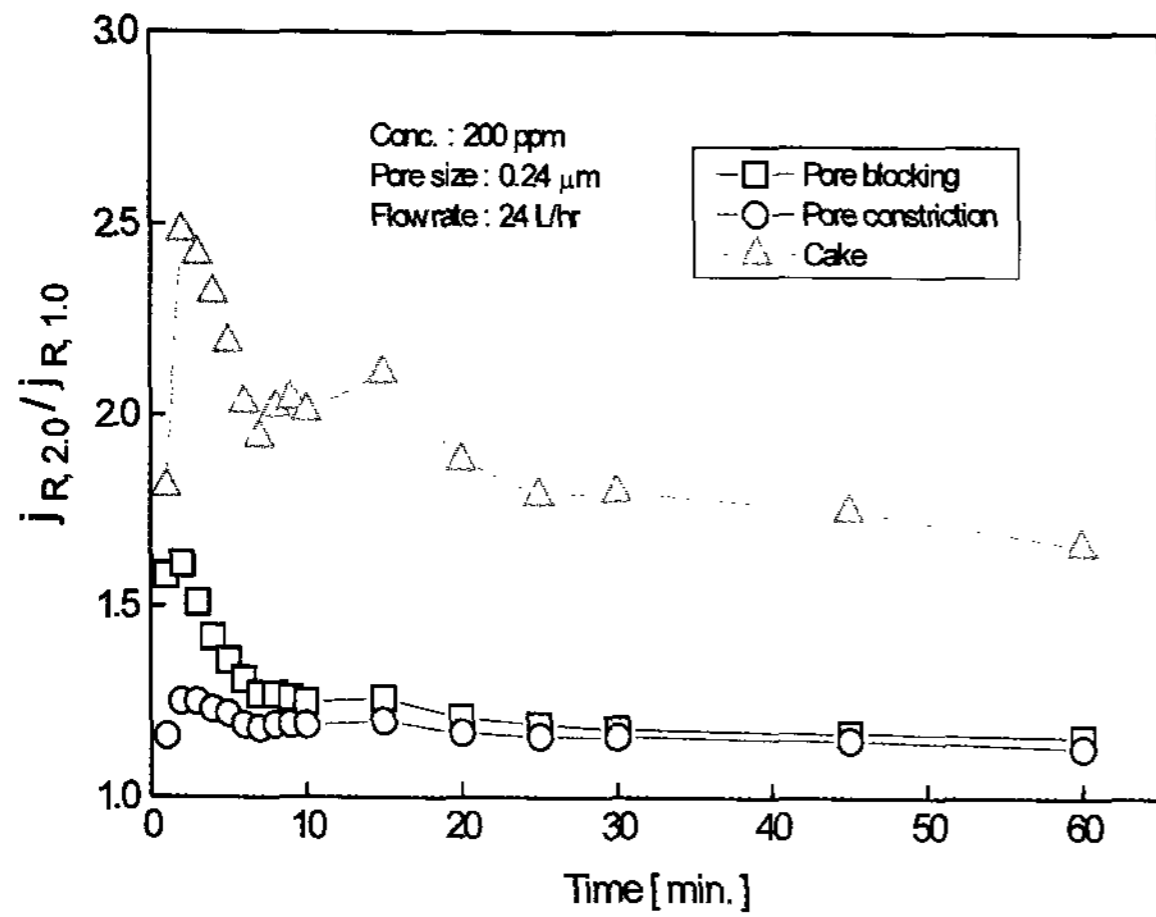


Fig. 4. Variation of the ratio of regressed relative permeate flux with time for different pressure difference.

일정한 값을 나타냈지만 완전세공막힘의 경우는 운전 초기에 급격히 증가하다가 운전 10분까지 급격히 감소한 후 준 정상상태의 거동을 나타냈다. 그러나 케익여과의 경우는 운전초기에 급격히 증가한 상태에서 운전 시간 10분까지 급격히 감소하고 이후에도 계속적으로 감소하였는데, 이는 운전압력이 높은 경우에 운전시간이 지속됨에 따라 케익오염의 증가속도가 감소하는 것을 의미한다.

4.3. 농도의 영향

현탁액의 농도가 투과저항에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 운전압력 1.0 kg/cm<sup>2</sup>, 세공의 크기가 0.34 μm인 막에 대해 농도가 200, 1000 ppm인 현탁액의 투과저항 거동을 Fig. 5에 나타냈다. 현탁액의 투과저항은 농도가 높은 경우가 낮은 경우보다 더 컸으며, 운전초기의 투과저항이 증가하는 속도도 농도가 클 때 더 급격하였다. 운전시간지속에 따른 투과저항의 차이는 계속적으로 증가하다가 운전시간 30분 이후에 약간 감소하는 경향을 보였으며, 투과저항의 크기는 1.54~1.28 배 증가하였다. 현탁액의 농도가 높을수록 투과저항이 크고 빨리 증가하는 이유는 현탁액의 단위부피 당 입자 수가 많기 때문에 막표면으로 이동하는 입자의 양이 농도가 낮은 경우보다 증가하여 투과저항인 케익층의 두께가 두꺼워짐과 더불어 케익층의 충전밀도도 높아져 구조적으로 보다 치밀해지기 때문이다. 운전시간이 지남에 따라 투과저항이 점차 증가하는 것도 배제된 입자들에 의해 막오염이 점차 증가하는 것을 의미한다.

현탁액의 농도에 따른 막오염 형태는 운전초기에 케

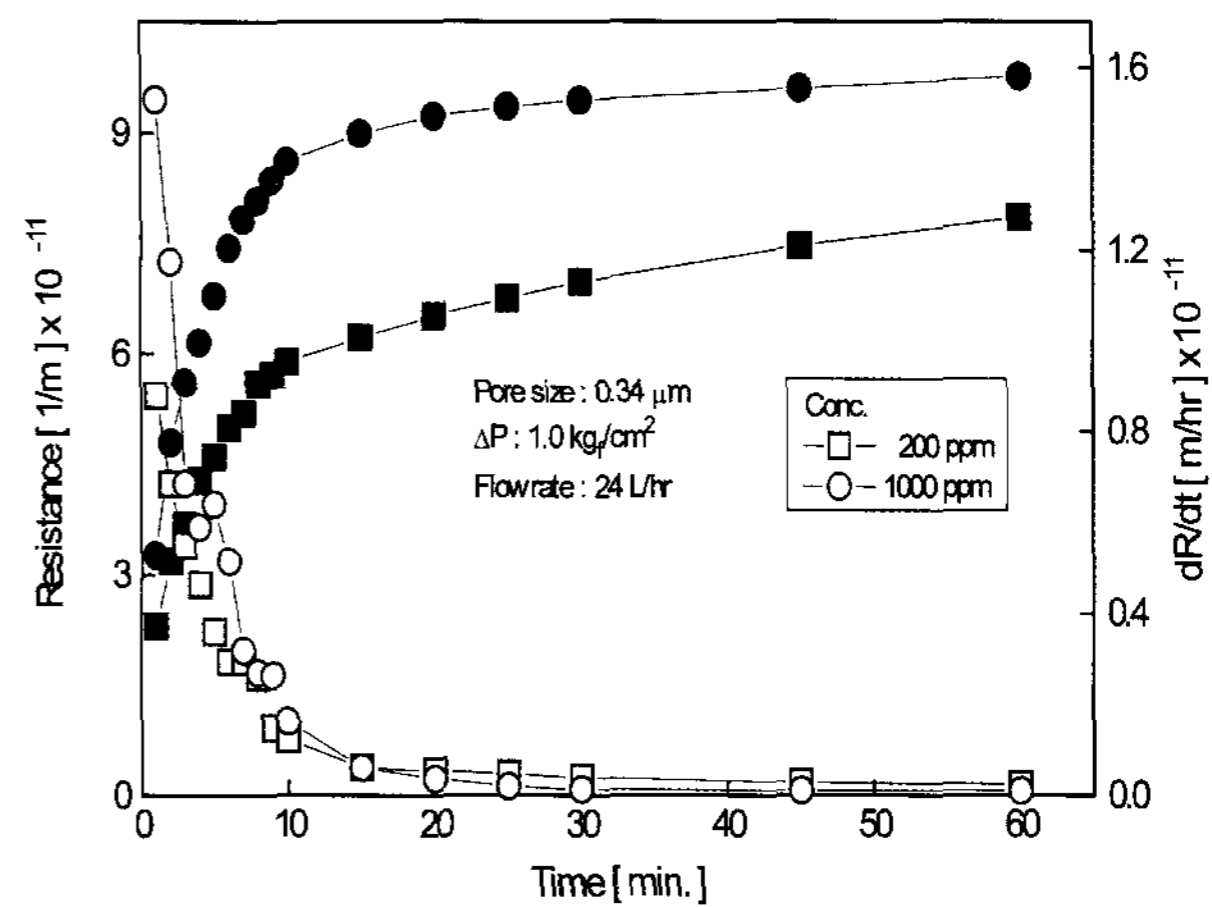


Fig. 5. Variation of the permeate resistances and its derivatives with time for different particle concentration.

익오염이 지배적인 비슷한 형태를 보였다. 현탁액의 농도가 1000 ppm인 경우의 오염형태는 운전초기에 강한 케익오염이 발생한 후 운전시간 4분에 큰 세공막힘 오염이 발생하였다. 현탁액의 농도가 200 ppm인 경우에는 운전초기에 케익오염이 지배적으로 발생하는 가운데 운전시간 6분에 미약한 세공막힘오염이 나타난 후 운전시간 15분에 미약하지만 지속적인 세공막힘오염이 발생하였다. 이와 같은 현상은 농도가 높은 경우에는 운전초기에 막표면으로 이동한 입자들이 상대적으로 많기 때문에 막에 의해 걸러져 누적됨과 동시에 막 표면의 세공입구를 차폐하고, 누적되는 입자들에 의해 케익층의 입자간 접촉공간을 메워 투과경로가 차폐되는 속도가 빠르지만, 농도가 낮은 경우에는 상대적으로 적은 양의 입자들에 의해 느슨한 구조를 형성하므로 입체적 차폐효과가 낮기 때문으로 해석할 수 있다.

성분오염 변화거동은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 현탁액의 농도가 1000 ppm인 경우가 모든 성분오염의 크기가 클 뿐만 아니라 시간변화에 대한 증가율도 더 컸다. 그리고 세공막힘오염이 전체오염에 대해 차지하는 비율은 현탁액의 농도가 200 ppm일 때가 1000 ppm일 때 보다 더 크음을 보여준다. 그리고 Table 3에 나타낸 회귀법의 기울기로부터 얻은  $k_b$ ,  $k_s$ ,  $k_c$ 를 기준으로 하여 산출한 각 성분오염의 크기는 현탁액의 농도가 200 ppm인 경우에는 완전세공막힘이 2.94%, 표준세공막힘 2.86% 그리고 케익오염이 94.20%이었으며, 1000 ppm인 경우에는 완전세공막힘 1.71%, 표준세공막힘 1.90% 그리고 케익오염이 96.39%이었다. 세공막힘오염의 비율은 현탁액의 농도가 낮을 때, 케익오염의 비율은 농도

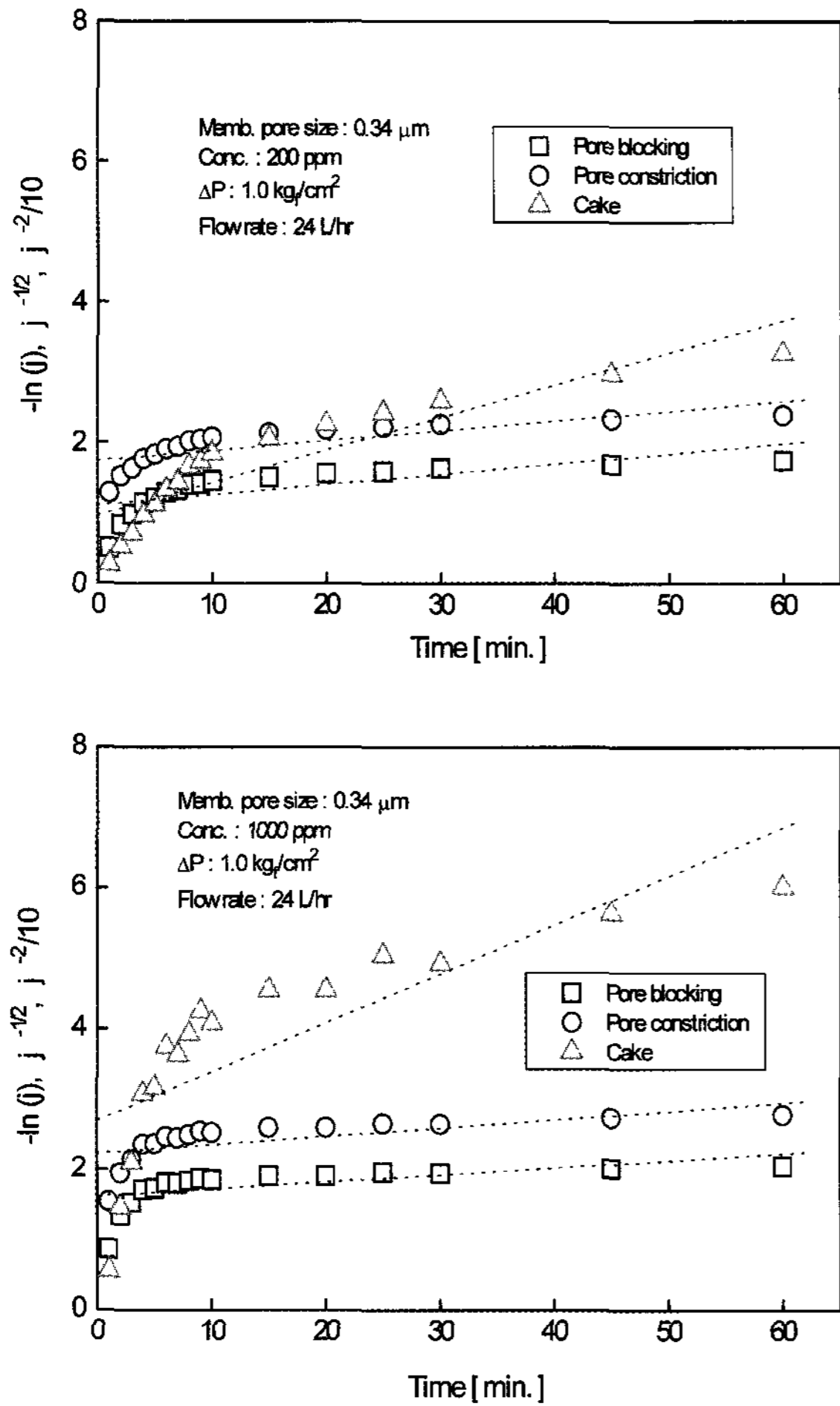


Fig. 6. Comparison of relative permeate flux (symbols) on bentonite particle with fouling model in the linear form (dot line) for different particle concentration.

가 높을 때에 컷으며, 운전초기에 발생한 오염은 전체 발생오염의 각각 87.38%, 96.14%이었다. 농도변화에 따른 성분오염의 회귀 비 투과유속의 비( $j_{R,1000}/j_{R,200}$ )를 Fig. 7에 나타냈다. 각 성분오염의 회귀 비 투과유속의 비는 모두 1보다 큰 값을 보여 현탁액의 농도가 증가하면 투과저항으로 작용하는 성분오염이 증가하고, 성분오염의 흡인 전체 막오염도 함께 증가함을 나타냈다. 이는 현탁액의 농도가 높으면 단위부피당의 입자의 수가 증가하므로 동일한 운전조건에서 막 표면으로 이동, 배제 그리고 막 표면에 쌓이는 양이 많아지므로 막오염은 증가하게 된다. 이 경우도 표준세공막힘에 의한 오염은 큰 변화 없이 일정한 값을 보였지만 완전세공막힘과 케익오염은 운전초기에 급격히 증가하는 경향을 보였으며, 케익오염이 더 급격한 변화를 보였다.

Table 3. Linear Least Squares Regression Results (Rate Constant and Regression Coefficient) of Different Fouling Models for Different Particle Concentration<sup>a)</sup>

Total Regression Method						
Conc. (ppm)	Complete blocking (pore blocking)		Standard blocking (pore constriction)		Cake filtration	
	$k_b$	$R^2$	$k_s$	$R^2$	$k_c$	$R^2$
200	0.0145	0.733	0.0141	0.784	0.4650	0.903
1000	0.0113	0.628	0.0126	0.665	0.6378	0.767

Regional Regression Method							
Conc. (ppm)	Time (min)	Complete blocking (pore blocking)		Standard blocking (pore constriction)		Cake filtration	
		$k_b$	$R^2$	$k_s$	$R^2$	$k_c$	$R^2$
200	0~10	0.0931	0.933	0.0800	0.954	1.7442	0.992
	11~60	0.0049	0.980	0.0056	0.984	0.2664	0.962
1000	0~10	0.0930	0.918	0.0958	0.943	3.6873	0.988
	11~60	0.0017	0.940	0.0020	0.945	0.1518	0.951

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

4.4. 세공크기 및 흐름의 영향

분리막의 세공크기가 투과저항에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 세공의 직경이 0.24  $\mu\text{m}$ 와 0.34  $\mu\text{m}$ 인 모세관 막에 대하여 운전압력 1.0  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , 농도가 200 ppm인 현탁액의 투과저항 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 모세관 막의 세공크기에 따른 투과저항의 크기는 세공의 크기가 작은 막을 사용했을 경우에 더 컸다. 운전초기에는 큰 차이가 없었으나 운전시간 10분 동안에 투과저항이 증가하는 속도도 세공이 큰 막보다 컸으며, 세공이 큰 막에 비하여 투과저항이 평균 18% 컸다. 이는 막의 세공이 작으면 세공이 큰 막에 비하여 막오염이 더 크고, 운전초기에 막이 오염되는 속도도 보다 빨리 일어나 투과유속이 급격히 크게 감소되는 것을 의미한다. 그리고 운전시간에 따른 투과저항은 운전초기에 크게 증가하다가 이후에는 증가하는 속도가 감소하였으며, 투과저항의 안정성 측면에서 운전시간 30분을 지나면서 투과저항의 증가속도는 비슷한 경향을 보였다.

투과저항을 증가시키는 막오염 형태는 세공막힘과 케익에 의한 오염이 함께 나타나는 혼합형태를 보였다. 세공의 크기가 0.34  $\mu\text{m}$ 인 막에서 운전초기에 나타나는 막오염 형태는 운전시간 6분에 아주 미약한 세공막힘을 제외하고는 케익여과에 의한 오염형태를 나타냈다. 그러나 세공의 크기가 0.24  $\mu\text{m}$ 인 막의 막오염 형태는 초기에 케익여과 형태가 먼저 나타난 후 이어서 운전시간



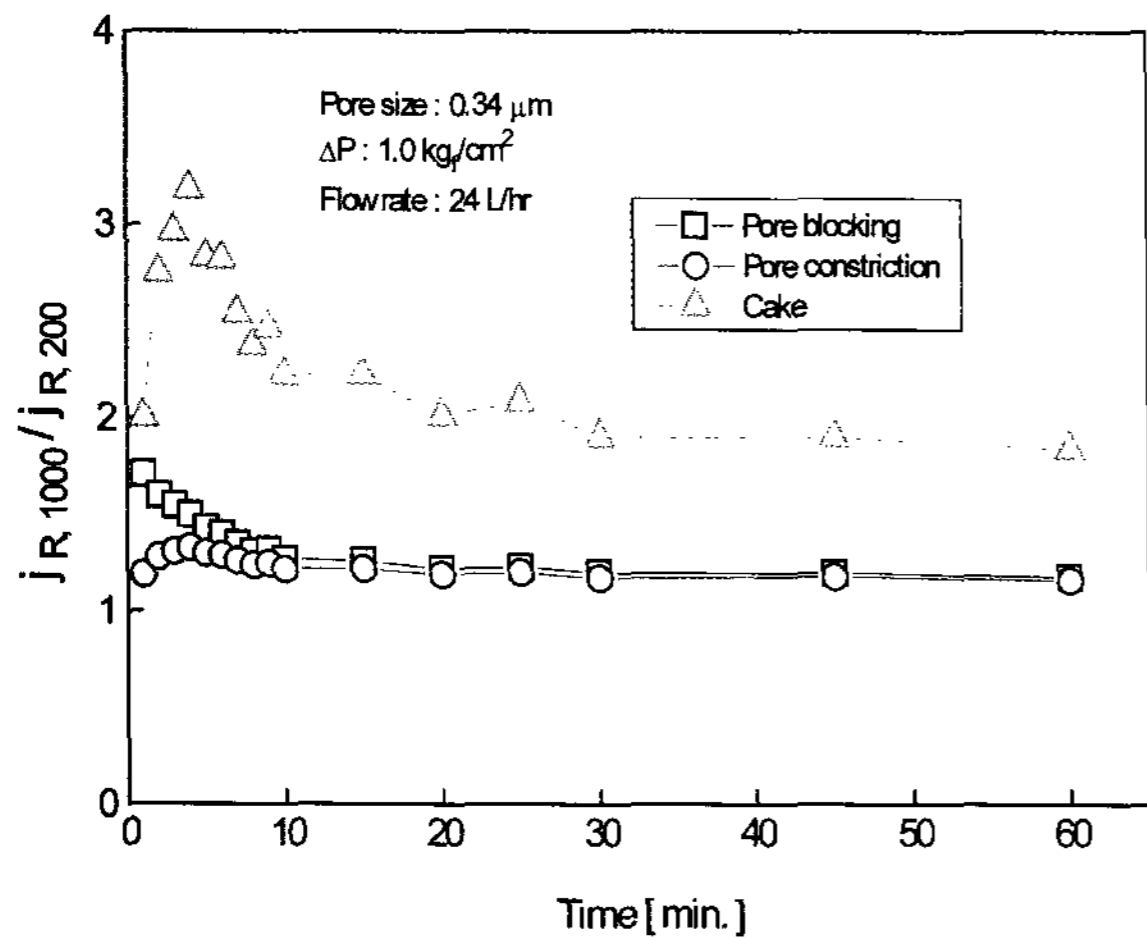


Fig. 7. Variation of the ratio of regressed relative permeate flux with time for different particle concentration.

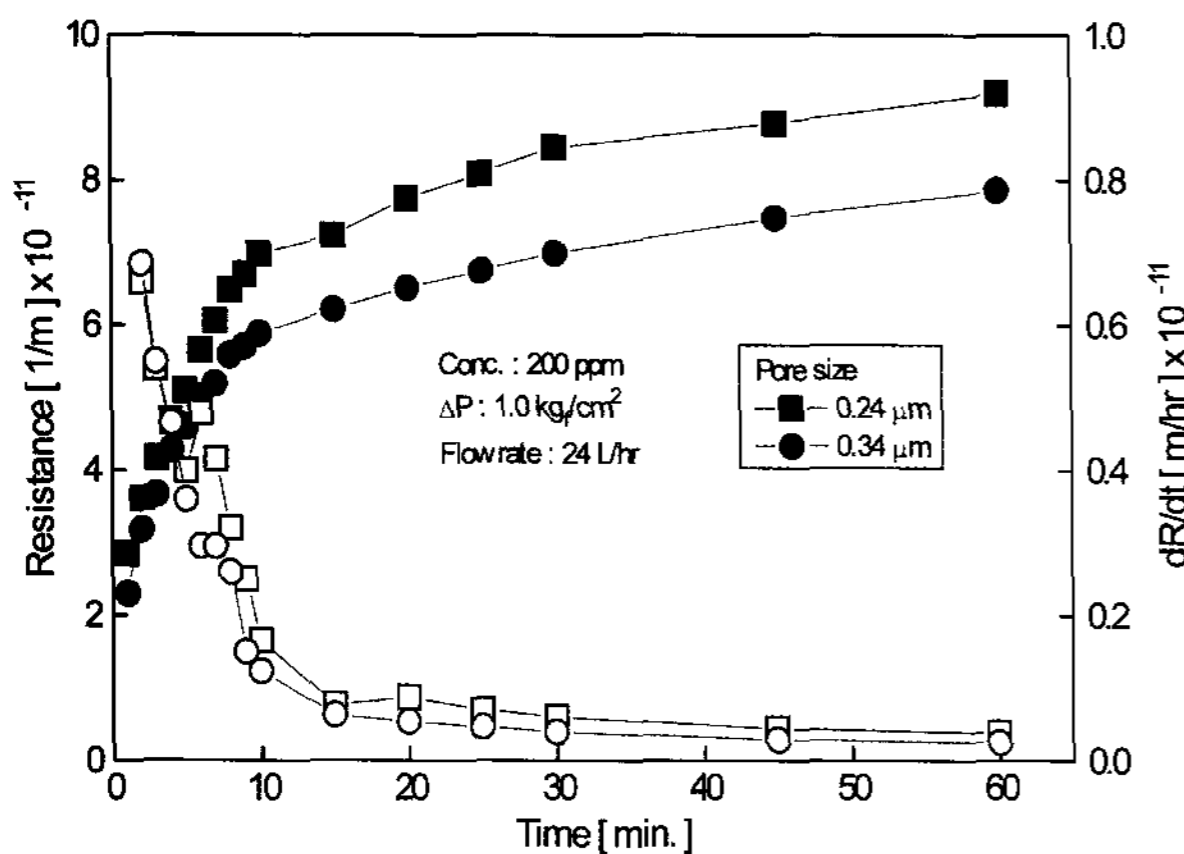


Fig. 8. Variation of the permeate resistances and its derivatives with time for different membrane pore size.

4분에서 강한 세공막힘 현상이 나타났으며, 운전시간 15분에 2차 세공막힘 현상이 초기의 1차 세공막힘에 비하여 약하지만 서서히 나타나는 현상을 보였다. 이와 같이 초기에 발생한 막오염 현상은 막표면으로 이동한 입자들이 막에 의해 걸러질 때 막표면에 도달한 입자들이 표면의 세공을 막아버림과 동시에 이들 입자 위에 또 다른 입자들이 연속적으로 쌓여 케익층을 형성하기 때문이다[6]. 그리고 1차 세공막힘에 이어 2차 세공막힘이 나타나는 것은 운전시간이 지남에 따라 크기가 작은 입자들에 의해 충전밀도가 증가한 케익층의 입자간 접촉공간인 투과경로를 통과하므로 이동시간이 지연되기 때문인 것으로 해석할 수 있다[8].

세공크기에 의한 막오염은 Fig. 3과 6의 운전압력 1.0 kg/cm<sup>2</sup>의 세공크기에 따른 비 유속 회기법에 의해 명

Table 4. Linear Least Squares Regression Results (Rate Constant and Regression Coefficient) of Different Fouling Models for Different Membrane Pore Size<sup>a)</sup>

Total Regression Method						
Pore size (μm)	Complete blocking (pore blocking)		Standard blocking (pore constriction)		Cake filtration	
	$k_b$	$R^2$	$k_s$	$R^2$	$k_c$	$R^2$
0.24	0.0151	0.753	0.0143	0.797	0.4198	0.899
0.34	0.0145	0.733	0.0141	0.784	0.4650	0.903

Regional Regression Method							
Pore size (μm)	Time (min)	Complete blocking (pore blocking)		Standard blocking (pore constriction)		Cake filtration	
		$k_b$	$R^2$	$k_s$	$R^2$	$k_c$	$R^2$
0.24	0~10	0.0939	0.969	0.0782	0.980	1.5464	0.999
	11~60	0.0049	0.937	0.0053	0.824	0.2232	0.963
0.34	0~10	0.0931	0.933	0.0800	0.954	1.7442	0.992
	11~60	0.0049	0.980	0.0056	0.984	0.2664	0.962

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

확하게 일어남을 알 수 있었고, 성분오염의 거동과 크기는 약간의 차이는 있지만 세공의 크기에 무관하게 매우 유사한 경향을 보여준다. 또한 성분오염에 대한 속도상수( $k_i$ )와 회귀계수( $R^2$ )는 Table 4에 정리한 전 회기법과 구간 회기법의 결과를 비교함으로써 세공의 크기에 따른 성분오염의 크기와 거동이 유사함을 확인할 수 있다. 그리고 세공이 0.24 μm인 모세관 막의 성분오염이 전체오염에 차지하는 비율은 앞서 압력변화에서 살펴본 바와 같이 완전세공막힘은 3.36%, 표준세공막힘 3.18% 그리고 케익오염이 93.46%이었고, 세공이 0.34 μm인 막의 경우에는 완전세공막힘이 2.94%, 표준세공막힘 2.86% 그리고 케익오염은 94.20%이었으며, 운전 초기에 전체 발생오염의 87~88%가 발생하였다.

세공의 크기에 따라 변하는 성분오염의 상대적인 크기를 비교하기 위하여 성분오염에 해당하는 회귀 비 투과유속의 비를 Fig. 9에 나타내었다. 각 성분오염을 나타내는 표준세공막힘, 완전세공막힘과 케익여과오염에 의한 RRRPF ( $j_{R,0.24\mu m}/j_{R,0.34\mu m}$ )는 표준세공과 완전세공막힘은 운전초기 몇 분 동안은 감소하였으나 거의 1에 근접한 일정한 값을 나타냈고, 케익여과오염은 1보다 작은 값을 보였다. 이는 세공의 크기가 큰 0.34 μm 막의 케익여과오염이 세공이 작은 막보다 크다는 것을 나타내고, 상대적으로 세공의 크기가 작은 막의 세공막힘오염이 크다는 것을 의미한다. 그리고 운전시간이 지남에 따라 약간 증가하지만 운전시간 10분 이후에는 증감의

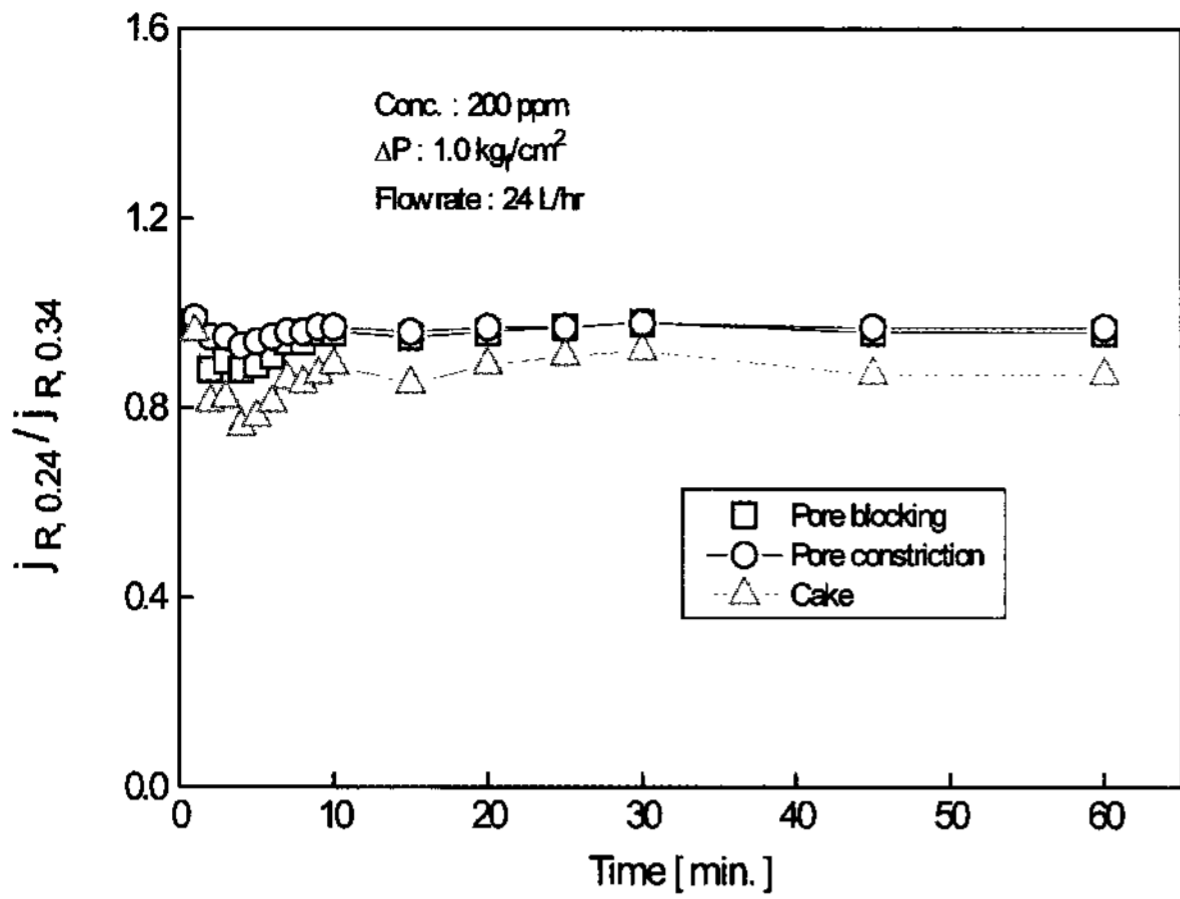


Fig. 9. Variation of the ratio of regressed relative permeate flux with time for different membrane pore size.

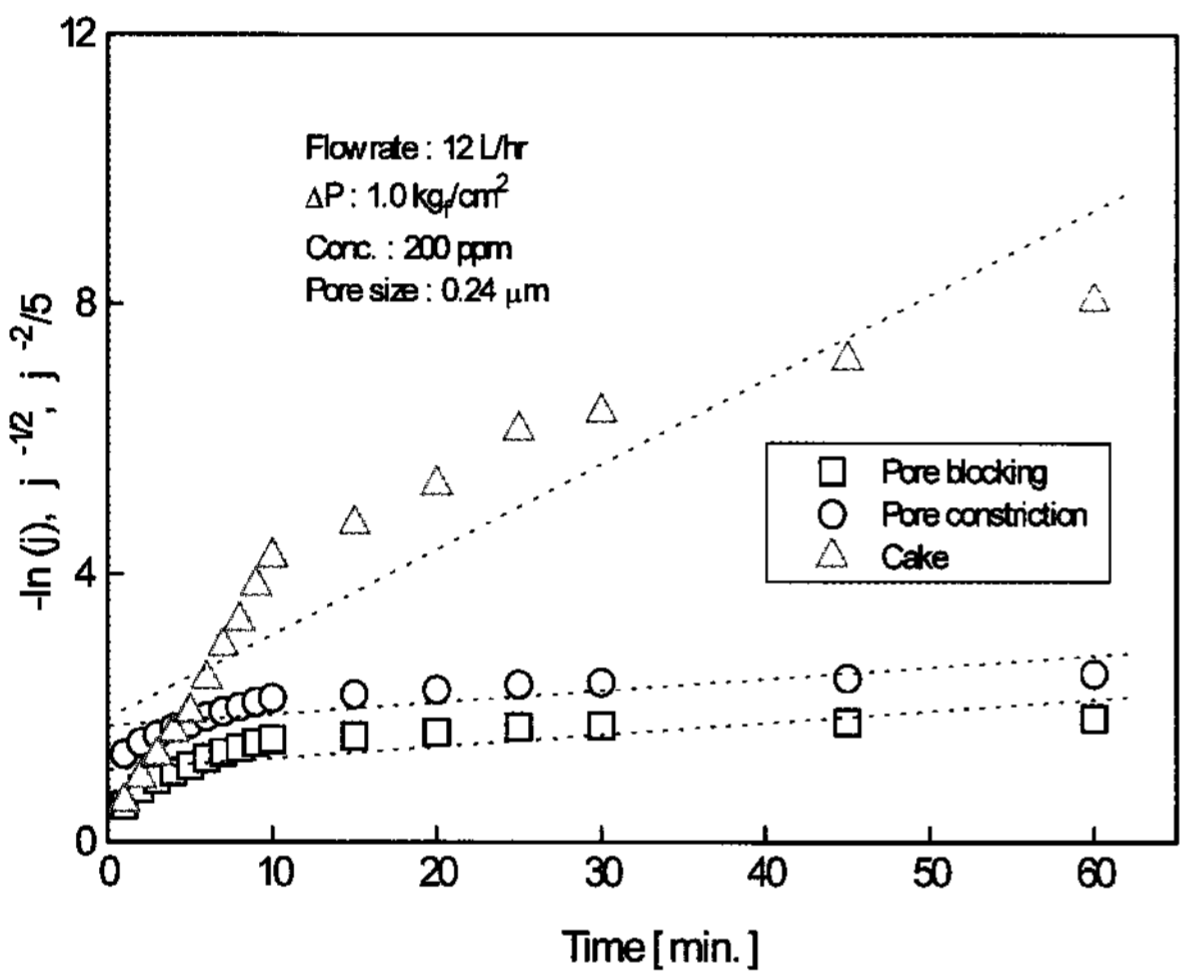


Fig. 10. Relative permeate flux (symbols) on bentonite particle with fouling model in the linear form (dot line) for different flow rate.

크기는 작았다.

현탁액의 순환흐름속도에 따른 성분오염의 거동은 Fig. 3의 운전압력 1.0 kg/cm<sup>2</sup>의 그림과 Fig. 10에 나타난 바와 같이 거의 유사한 형태를 보이고 있다. Fig. 10을 통하여 총오염과 성분오염의 크기는 순환흐름속도가 낮은 경우에 크고, 또한 운전초기에 막오염의 증가속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 현탁액의 순환흐름속도 24 L/hr의 막오염의 크기는 농도에 따른 성분오염의 크기를 나타낸 Table 2의 운전압력 1.0 kg/cm<sup>2</sup>의 결과와 위 Table 5의 회귀법의 기울기로부터 얻은  $k_b$ ,  $k_s$ ,  $k_c$ 를 기준으로 하여 산출하였다. 각 성분오염의 크기는 순환흐름속도가 24 L/hr일 때는 완전세공막힘이 3.36%,

Table 5. Linear Least Squares Regression Results (Rate Constant and Regression Coefficient) of Different Fouling Models for the Flow Rate of 12 L/hr

Cross flow rate : 12 L/hr

Regression range	Time (min)	Complete blocking (pore blocking)		Standard blocking (pore constriction)		Cake filtration	
		$k_b$	$R^2$	$k_s$	$R^2$	$k_c$	$R^2$
Total (solid line)	0~60	0.0211	0.711	0.0176	0.816	0.6313	0.917
Regional (dot line)	0~10	0.1039	0.979	0.0898	0.991	2.0403	0.997
	11~60	0.0055	0.958	0.0065	0.964	0.3478	0.976

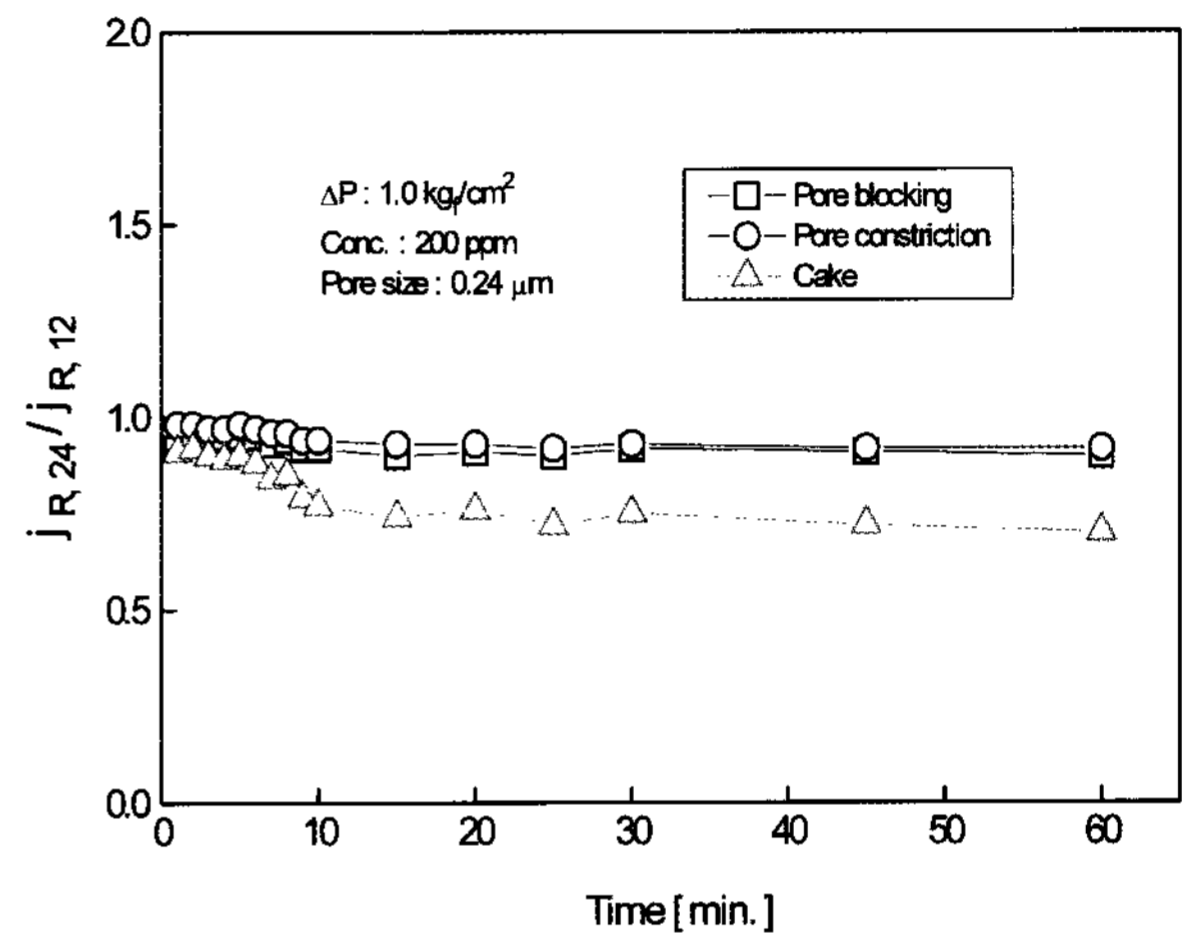


Fig. 11. Variation of the ratio of regressed relative permeate flux with time for different flow rate.

표준세공막힘은 3.18% 그리고 케익오염이 93.46%이었음을 앞서 확인하였고, 순환흐름속도가 12 L/hr인 경우에는 완전세공막힘 3.15%, 표준세공막힘 2.63% 그리고 케익오염은 94.22%이었으며, 순환흐름속도가 낮은 경우에 전체오염이 컸다. 운전초기에 발생하는 오염의 크기는 전체오염에 대해 순환흐름속도가 12 L/hr인 경우에는 약 86%, 24 L/hr인 경우에는 약 88%이었다. 순환흐름속도 변화에 따른 성분오염의 회귀 비 투과유속의 비( $j_{R,24L}/j_{R,12L}$ )을 Fig. 11에 나타냈다. 각 성분오염의 회귀 비 투과유속의 비는 모두 1보다 작은 값을 보여 현탁액의 순환흐름속도가 낮으면 투과저항으로 작용하는 성분오염이 증가하고, 성분오염의 합인 전체 막오염도 함께 증가함을 나타냈다. 이는 순환흐름속도가 감소하면 막표면에 누적되는 입자들의 양이 순환흐름에 의해 휩쓸려 나가는 양보다 더 많아 막오염으로 작용하는 케익층을 형성하거나 세공막힘을 일으킬 수 있는 확률이

증가하기 때문인 것으로 해석할 수 있으며, 이러한 순환흐름의 막오염에 대한 효과는 케익오염에 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다[15].

### 5. 결 론

정밀여과 폴리에틸렌 모세관 막을 사용하여 벤토나이트 미립자를 함유한 현탁액의 투과유속감소에 영향을 미치는 막오염의 특성과 거동에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 막오염의 형태는 세공막힘과 케익여과의 혼합된 형태이었으며, 운전압력 2.0 kgf/cm<sup>2</sup>인 경우 운전초기에 강한 케익오염이 발생한 후 운전시간 5분과 20분을 전후하여 세공막힘오염이 나타났다. 운전압력 1.0 kgf/cm<sup>2</sup> 일 경우에 완전세공막힘 3.36%, 표준세공막힘 3.18% 그리고 케익오염이 93.46%이었고, 운전압력 2.0 kgf/cm<sup>2</sup>에서는 완전세공막힘 1.89%, 표준세공막힘 2.06%, 케익오염 96.05%이었으며, 운전압력에 무관하게 모두 케익오염이 지배적이었다.

2) 현탁액의 투과저항은 농도가 높을 때 더 컸으며, 농도가 낮을 때보다 평균 1.54~1.28배 증가했다. 성분오염의 크기는 현탁액의 농도가 200 ppm인 경우에 완전세공막힘 2.94%, 표준세공막힘 2.86%, 케익오염이 94.20%이었고, 1000 ppm인 경우에는 완전세공막힘 1.71%, 표준세공막힘 1.90% 그리고 케익오염이 96.39%이었으며, 운전초기에 총 오염의 각각 87.38%, 96.14%가 발생하였다.

3) 세공이 0.24 μm 모세관 막의 성분오염은 세공막힘오염 6.54%, 케익오염이 93.46%이었고, 세공이 0.34 μm인 막에서는 세공막힘오염이 5.80% 그리고 케익오염이 94.20%이었다. 세공막힘에 의한 RRRPF ( $j_{R,0.24\mu m} / j_{R,0.34\mu m}$ )는 1에 근접한 일정한 값을 보였으나 케익여과의 값은 1보다 작았다. 순환흐름속도가 낮은 경우에 총오염이 컸고, 순환흐름속도에 따른 성분오염의 회귀비 투과유속의 비( $j_{R,24L} / j_{R,12L}$ )는 모두 1보다 작았다.

### 감 사

본 연구는 경일대학교 교내연구비지원에 의해 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

### 기 호 설 명

A	membrane area [m <sup>2</sup> ]
J	permeate flux [L/m <sup>2</sup> hr]
J <sub>o</sub>	pure water flux [L/m <sup>2</sup> hr]
j	relative permeate flux [=J/J <sub>o</sub> ]
j <sub>R</sub>	regressed j [-ln j, j <sup>1/2</sup> and j <sup>2</sup> ]
k	constant in generalized model [-]
ΔP	pressure difference [kgf/cm <sup>2</sup> ]
R	resistance [m <sup>-1</sup> ]
t	time [hr]
μ	viscosity [pa/s]

### 참 고 문 헌

1. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, Membrane Handbook, pp.446-453, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992).
2. 木村尚史, 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. Membr. 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. Membr. Sci.*, **102**, 193 (1995).
5. Y. K. Benkahla, A. Ould-Dris, M. Y. Jaffrin, and D. Si-Hassen, Cake growth mechanism in cross-flow microfiltration of mineral suspension, *J. Membr. Sci.*, **98**, 107 (1995).
6. R. Jiraratananon, D. Uttapap, and P. Sampranpiboon, Crossflow microfiltration of colloidal suspension with the presence of macromolecular, *J. Membr. Sci.*, **140**, 57 (1998).
7. R. Jiraratananon, D. Uttapap, and C. Tangamornsuk-sun, Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice, *J. Membr. 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. Membr. Sci.*, **101**, 153 (1995).
  9. C. Gourgues, P. Aimar, and V. Sanchez, Ultrafiltration of bentonite suspension with hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, **74**, 51 (1992).
  10. R. Rautenbach and G. Schock, Ultrafiltration of macromolecular solutions and crossflow microfiltration of colloidal suspension, *J. Membr. Sci.*, **36**, 231 (1988).
  11. G. T. Vladisavlievic, 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. Membr. Sci.*, **174**, 111 (2000).
  15. 박진용, 김현우, 최창균, “테일러 와류 정밀여과에서 막오염의 실험실적 연구 및 모델링”, *멤브레인*, **13(2)**, 88 (2003).