

## 분리막공정에서 막오염

박 영 규<sup>†</sup> · 이 영 무<sup>\*</sup>

현대중공업(주) 현대종합연구소 환경연구실, \*한양대학교 공과대학 공업화학과  
(1996년 1월 25일 접수)

### Membrane Fouling in the Membrane Process

Young G. Park<sup>†</sup> · Young Moo Lee<sup>\*</sup>

Dept. of Environment Research, Hyundai Research Institute, Hyundai Heavy Industry, Ulsan, Korea  
\*Dept. of Industrial Chem., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea  
(Received January 25, 1996)

#### 1. 서 론

인구의 증가와 지역마다 간헐적인 수자원의 고갈은 물공급을 위해 해수담수화에 대한 관심이 고조되고 있다. 이와 더불어 폐수, 음용수, 지하수를 정화하기 위한 막분리공정의 응용은 수처리공정에서 점차로 응용되고 있으며 농업용수의 재활용과 정수공급차원에서 효과적임이 입증되고 있고 폐수로부터 금속성분의 제거와 음용수의 처리를 위해 상당한 효력을 발휘하고 있다.

수처리공정에서 막오염은 효과적인 공정운용을 위해 주요 문제로 인식되고 있으며 막오염은 막표면이나 세공에서 물질의 흡착, 부착 그리고 축적 등과 같은 일련의 메카니즘에 의해 물의 유속을 저하시키는 결과를 초래한다. 막오염은 분리막공정에서 커다란 경제적 손실을 가져다 줄 수 있으므로 막오염을 조절할 수 있는 인자 등의 근본적인 이해는 실플랜트에서 중요한 과제이다.

막오염은 주로 UF나 MF에서 일어나며 RO에서는 다소 드물게 나타나고 있으나 이것은 UF나 MF의 세공구조가 RO와는 다르기 때문에 막오염의 메카니즘을 함께 적용할 수 없는데 예를 들면 MF나 UF에서는 막오염의 메카니즘이 주로 세공막힘(Plugging)

으로 일어나며 RO의 경우에는 별로 중요한 의미를 갖지 않는다[1]. 그러나 이러한 관계는 분리하고자 하는 막의 특성과 세공구조에 따라 달라지며 막오염은 오염원의 성장층, 그리고 막투과유속과 오염원의 충돌계 사이의 직접적으로 관계되어 막오염원의 초기 단계에 나타나고 있다.

본 논문에서는 막오염을 일으키는 현상과 원인들을 나름대로 규명하기 위해 고찰 하였고 이러한 규명은 막오염층 성장모델과 막오염층의 성장요인이 되는 흡착과 대류속도 등으로 나누어서 고찰하였다. 이러한 문제의 근본적인 이해는 막오염의 기초적 이론 지식이 이해되었을 때 막공정의 개발이 향상될 수 있으며 막오염은 농도 분극현상서부터 흡착, 막세공 막힘에 이르기까지 일련의 과정들이 분리돼서 이해될 수 없는 서로의 긴밀한 관계가 유지되므로 종합적인 기초 지식의 열거가 필요하다.

#### 2. 분리막 모듈에서 막오염을 일으키는 오염원

##### 2.1. 무기물(Inorganic)

막오염을 일으키기쉬운 용해 무기물을  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $CO_3^{-2}$ ,  $SO_4^{-2}$ , Silica 그리고  $Fe^{+2}$  등이 있으며  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgCO_3$  그리고 실리카의 침전은 투과를 막는

스케일을 형성하면서 막표면에 일어날수 있고, 용해 무기물의 침전은 막내의 회수율을 낮출 수 있으므로 황산을 이용하여 pH를 조절함으로써 방지할 수 있다.

막오염에 원인이 되는 탄산칼슘이 100mg/l 함유된 물은 8" 직경의 중공사막 모듈에서 탄산염자체가 300g/hr일 경우 침전할 수 있고 이것은 1cm의 두꺼운 침전층이 48시간내에 전체 중공사막 섬유사를 에워쌀 수 있다.

실리카는 수중에서 용융 형태이거나 콜로이드 물질로서 존재하여 주입원료 내에서 오염원의 제거는 매우 어렵다. 수중에서 무기물의 침전에 대한 메카니즘은 잘 발달되어어도 실리카가 침전되는 현상은 거의 알려진바 없다. 수중에서 실리카의 용해도는 대개 크리스탈 형태로 존재하는데 비결정성(Amorphous)실리카는 결정성보다 10배 이상의 용해도를 가지며 pH나 이온성에 민감하다.

## 2.2. 고형물질(Particulate)

고형물질을 일반적으로 다음과 같이 크게 4가지 부류로서 분리된다.

고형물 명	크 기
침전성 고형물	>100 $\mu$ m
분자량이 매우 큰 콜로이드성 고형물	1 $\mu$ m에서 100 $\mu$ m
콜로이드성 고형물	0.001 $\mu$ m에서 1 $\mu$ m
용융성 고형물	<10Å

물속에서 콜로이드성 물질은 주로 작은 크기와 높은 표면적을 갖고 있으며 대개 폐수내에는 용융성 고형물이 96%, 콜로이드성 고형물이 6%, 분자량이 매우 큰 콜로이드성 고형물이 11%, 침전성 고형물이 14% 정도의 분포를 갖고 있다. 고형물의 화학적 조성은 알려진 바 없으나 무기물인 경우는 알루미늄 실리케이트 진흙이거나, 철과 알루미늄 그리고 실리카의 무기성 콜로이드이다. 유기물인 경우는 단백질, 탄수화물, 지방, 기름 그리고 여러 종류의 합성세제들이다. 또한 박테리아, 미생물의 부수러기, 바이러스 등과 같은 콜로이드성 물질들도 존재하며 막의 오염원으로서 존재한다.

5 $\mu$ m 이상의 아주 분자량이 큰 경우는 막내의 오염원이 아니며 0.45 $\mu$ m보다 작은 용융 콜로이드성 물질이 막오염의 주요인자이다. 이러한 크기의 구체적인 예는 휴믹산, 단백질, 탄수화물 그리고 탄닌 같은 것

들이 포함되며 비교적 분자량이 작은 물질로는 페놀, 농약, THM(Trichlorome thane)과 THM 전구물질 그리고 유해성 유기물질들이 여기에 해당된다. 대체로 콜로이드성과 함께 용융유기물질들이 가장 문제가 되는 막의 오염원이며 모래여과나 침전에 의한 전처리 방법으로도 처리가 어렵다.

이러한 콜로이드성 유기물의 막오염원에 대한 근본적인 규명은 아직 요원한 단계이나 일반적으로 콜로이드성 물질의 확산계수는 이온성 물질에 비해 상당히 낮은 값을 가지며 계면과학적인 면에서 높은 전기성을 가지고 있기 때문에 흔히 막표면이나 세공내에서 막힘현상이 일어난다.

## 3. 막오염의 예측

막분리공정을 설계하는데 있어 유입원수가 어느 정도 막을 오염시키는 가는 예측해 볼 필요가 있으며 다른 한편으로는 얼마나 자주 만족할만한 유속을 유지하기 위해 막을 깨끗이 세정해야 하는 것도 주요한 관심사항이다. 이러한 분석을 용이하게 얻기 위해서는 COD, TOC, UV, 탁도, SDI 등과 같은 분석인자들을 통해 막의 오염정도를 판명하여 왔다. 위의 열거한 인자들 중에서도 SDI와 탁도를 흔히 막오염인자(Fouling Index)로서 언급되었고 흔히 막힘인자(Plugging Factor)%P<sub>30</sub>을 다음과 같이 정의하여 사용하고 있다.

$$\%P_{30} = 100(1 - t_i/t_r) \quad (1)$$

막이 여과되어서 처음 500ml의 양이 채워지기까지의 시간을  $t_r$ 로서 정의하고 그 다음 500ml의 양이 채워질 때까지의 시간을  $t_i$ 로서 정의하여 식(1)과 같은 관계식을 얻을 수 있고 SDI(Silt Density Index)는 테스트시간, 즉 15분을 %P<sub>30</sub>으로 나누어서 계산할 수 있다. 15분을 테스트시간으로 주어졌을 경우 SDI의 값은 0~6.67의 값을 갖고 만일 15분 대신 100ml 샘플양을 위해 5분을 주었을 경우는 SDI값은 0~20의 값을 갖는다. Shipper and Verdour는 SDI 테스트에 의한 여과이론으로 MFI(Modified Fouling Index)이란 새로운 식을 구하였고 그들 관계는 아래와 같다.

$$MFI = \frac{\eta_{20}}{\eta} \frac{\Delta P}{210} \tan \alpha$$

여기서  $\eta_{20}$ 는 20℃에서 점도이고  $\eta$ 는 실험시 물의 점도,  $\Delta P$ 는 압력차,  $\tan \alpha$ 는 부피유속과 막역과된 물의 양과의 실험적인 관계를 직선형으로 나타내었을 경우 직선의 기울기이다. 대개의 막제조 회사에서는 증공사막의 모듈경우는 15분 테스트를 기준으로 하여 %P<sub>30</sub>은 45%의 최대값이 주어지며 이것은 SDI로는 3.0에 해당되고 Spiral Wound형 모듈인 경우는 SDI값이 5.0이다.

#### 4. 막오염현상 및 종류

막오염은 대부분의 막공정에서 흔히 일어나는 현상이고 일반적으로 세공막힘에 의한 물리적 현상은 크게 네 가지로 구분이 되어 설명할 수 있다. 첫째는 흡착이 모든세공을 작게하는 요인이며 작아진 세공에서는 세공막힘(Plugging) 현상이 일어난다. 둘째는 세공막힘 자체가 흡착이 아닌 조그마한 입자가 세공을 막는 경우인데 미세세공에서는 부적절히 막혀질 수 있다. 세공의 구조는 원추형이어서 이러한 조그마한 입자들이 끼여들 수 있는 소지가 많으며 세공경이 아주 큰 경우는 막힘현상이 줄어 드는 경우가 있다. 셋째는 막표면 근처에 흡착층이 형성되어 층을 통한 화학적인 결합이 가역, 비가역적인 반응으로 일어나며 막표면에 용착(deposition)이 되어 궁극적으로 cake층이 형성되어 시간이 흐를수록에 실제의 세공경은 자연히 적어지게되는 현상이 있을 수 있다. 넷째는 세공경보다 큰 입자들이 비교적 세공이 큰 구멍을 막고 세공경이 작은 구멍은 그대로 남게 되어 전체적으로 세공의 분포를 줄어들게 하는 경우이다. 이러한 경우는 산업환경적인 면에서 자주 일어날 수 있으므로 장비의 관리와 전처리작업이 중요하다.

이와 같이 막오염은 유체의 선속(flux)에 효과를 주게 되므로 이에 대한 대처방법이 구체적으로 고려되어야 한다. 세공경이 d인 N개의 원통형세공을 가지는 막에서 선속(flux)은 다음과 같이 표현된다.

$$J = \frac{\pi \Delta P}{128 \mu t} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{N_i}{A} d_i^4 \quad (2)$$

위에서 언급된 네 가지 막오염 중 두번째의 경우는 중간세공 이하의 미세세공에서는 입자에 의한 세공막힘현상이 발생하므로 전체적인 선속의 감소는 크게 줄지는 않겠지만 첫번째의 경우처럼 모든 세공이 흡착에 의해 세공경을 막을 경우는 식(2)에서 볼 수

있듯이 세공경(d<sub>i</sub>)의 4승에 비례하므로 선속의 영향이 클 수 있다. 세번째의 경우는 케이크층의 형성이 분리막공정에서 충분히 일어날 수 있으며 네번째의 경우는 세공막힘의 형성은 대개의 세공막힘을 근원적으로 제거하기가 힘들기 때문에 선속의 감소가 심각해 질 수 있다. 세공을 통한 물질의 투과는 투과유량과 투과용매의 종류에 의존하며 막이 오염됨에 따라 아주미세한 세공이 막히는 현상은 막투과에 크게 영향을 미치지 않으며 막표면에 케이크층 형성이 세공경을 좁히게 하여 선택적으로 큰세공을 막아 일어난다.

막오염의 종류에는 급속오염(prompt fouling)이 있는데 주로 흡착현상에 의해 일어나며 압력을 가하지 않는 경우에도 일어나며 주로 표면흡착에 의한 것으로 막의 투과속도에 큰 영향을 미치게 되는데 분리막공정에서 자주 일어난다. 축적오염(Cumulative fouling)은 공정이 진행되는 동안 막내의 선속도가 천천히 감소하는 경우이며 시간이 달라짐에 따라 초기상태의 선속도에 반으로 줄어드나 막표면에 용착(deposition)의 결과이며 형성된 용착층은 제거하기가 쉽지 않다. 이것은 급속오염층이 기반이 되어 오염원이 쌓여 생기는 현상이다. 막오염의 종류로서 파손오염(destructive fouling)은 비가역적으로 발생되며 문제의 오염원은 포화상태의 용존성 물질이 천천히 막표면에 흡수되어 최악의 경우 비가역적으로 막의 구조를 바꿀 수 있다. 오늘날과 같이 막의 재질이 발달된 경우 이같은 효과는 매우 비정상적인 현상이다.

#### 5. 막오염을 일으키는 주요 요소들

막 분리공정을 통한 분리 조작에서 막의 성능은 물속의 오염물 따라 변하는데, 그중에서 flux가 크게 감소한다. 이같은 현상은 주로 막오염에 의한 결과이며 MF와 UF에서 Flux 감소는 농도분극, 흡착, Gel Layer 형성 그리고 세공의 막힘 등에 의해 일어나며 이러한 요인들은 막이동의 추가적인 저항(Resistance)의 요소가 되고 있다.

막 저항(Membrane Resistance)은 이상적인 경우에는 막 자체의 저항(R)에 의존할 수 있으나 막은 선택적인 투과가 가능하며 어떠한 경우에는 막내에 용매 유출을 막을 수 있어 막표면 가까이에서 용매의 축적이 일어나 높은 농도의 층(Layer)이 형성되어 물질전달을 막을 수 있다. 이와 같은 농도 분극 현상은 늘 일어나며 막표면에 축적된 용매의 농도는 높아

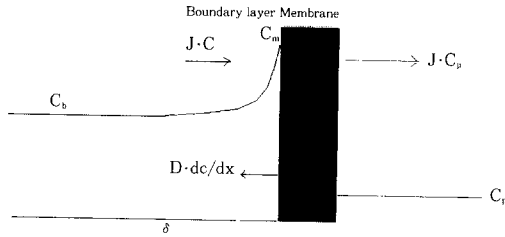


Fig. 1. 농도분극 현상을 위한 막표면에서의 개략도.

서 Gel Layer가 형성되며 막 내에 세공막힘의 결과를 초래한다. 세공막힘 저항은 흡착에 의해서도 일어나므로 흡착은 세공 그 자체뿐만 아니라 막 표면에서 일어나고 있는 막오염의 주요 요소 중의 하나이다. 그러므로 본질에서 막오염을 일으키는 주요 요소를 수학적 모델과 함께 설명하는데 주안점을 두고 기술하였다.

### 5. 1. 농도분극 현상(Concentration Polarization)

막분리의 기본 개념은 선택적 투과가 가능하여 물질을 분리해 낼 수 있고 흔히 UF, MF 등에서 압력에 의한 공정은 부분적으로 용질내의 용매는 막을 통과하지만 많은 경우에는 용액 속에 존재하게 된다. 이 경우에 막표면에서 용매는 쌓이게 되고 그들의 농도는 점진적으로 증가하여서 오히려 막표면 반대 방향으로 확산이 일어나게 되어 궁극적으로 막표면 방향의 대류속도와 막표면 반대 방향의 확산에 의해 막표면 경계층(Boundary Layer)에서 농도구배가 생긴다. 이와 같은 관계는 Fig. 1에 의해 표현될 수 있다. Fig. 1에서 경계층  $\delta$ 는 물질전달 계수( $k$ )와 확산계수( $D$ )의 관계를 통해 구해지는데 그 관계식은 아래와 같다.

$$\delta = \frac{D}{k}$$

그림에서 보듯이 막으로 향한 용매의 유속은  $J \cdot C$ 로서 나타내지며 막투과된 용매의 유속은  $J \cdot C_p$ 와 같다. 정상상태에서 막으로 향한 용매의 대류속도 흐름을 용매의 투과유속과 역확산의 합으로 나타내며 위 그림에서 보듯이 다음과 같이 표현될 수 있다[3].

$$J \cdot C + D \frac{dC}{dX} = J \cdot C_p \quad (3)$$

경계 조건은  $X=0$ 에서  $C=C_m$  그리고  $X=\delta$ 에서  $C=C_b$

$=C_b$  이 때 방정식(3)의 해는 아래와 같이 흔히 표현될 수 있으며

$$\ln \frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \frac{J}{D} \delta \quad (4)$$

여기서  $D$ 는 확산계수,  $\delta$ 는 경계층의 두께이며 물질 전달계수  $k$ 는  $k=D/\delta$ 로 표현된다. 방정식(4)는 다시 농도 분극을 위해 유속의 영향으로 표현될 수 있으며 표현식은 다음과 같다.

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R + (1-R)\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (5)$$

여기서  $R$ 은 막내의 Retention을 나타내며  $1 - \frac{C_p}{C_m}$ 로 표시되며,  $C_m/C_b$ 는 유속  $J$ 가 커질수록  $R$ 의 값이 증가할수록 물질전달계수  $k$ 값이 감소할수록 증가한다.

방정식(5)에서 볼 수 있듯이 농도분극과 관계에 있어 물질전달계수  $k$ 와 유속  $J$ 의 중요성을 보여주고 있으며 물질전달계수는 계(System)의 동력학적인 요소에 좌우되며 유속에 영향을 주는 Reynolds수, Sherwood수( $Sh$ )와의 경험적인 관계(Empirical Correlation)를 통해 결정되며 그들의 관계는 아래와 같다[3].

$$Sh = \frac{kd}{D} = aRe^b Sc^c = a \left( \frac{\rho u d_h}{\mu} \right)^b \left( \frac{\nu}{D} \right)^c \quad (6)$$

여기서  $a, b, c$ 는 실험적인 상수이며  $\nu$ 는  $\frac{\mu}{\rho}$  ( $\mu$ 는 점도),  $d_h = 4A/S = 4\left(\frac{\pi}{4}\right)d^2/\pi d = d$ 로 표시되는 직경,  $u$ 는 유속 그리고  $D$ 는 확산계수이다.

일반적으로 막을 통한 순수한 물의 유속은 작용압력에 비례해서 증가하나 용매가 첨가된 용액의 막투과 현상은 막의 종류, 즉 정밀여과막과 한외여과막에 따라 다르게 나타나며 압력이 증가하더라도 어느 일정압력 이상의 범위에서 유속은 일정하게 유지된다. 이러한 일정유속 관계는 주입 원료 용액의 농도와 압력에 의한 일정 유속현상은 한외여과막에서 주로 나타나며 정밀여과막에서는 부분적으로 보여지고 있다.

분자량이 큰 고분자물질에서는 막표면에 높은 농도를 유지함과 동시에 수많은 고분자 물질로 이루어진 층이 막표면에 형성되는데 이러한 층은 분자량의 크기, 모양, 화학적인 구조나 결합력에 따라 달리 나타나며 용액 농도에는 무관하다. 이같은 농도분극과 층

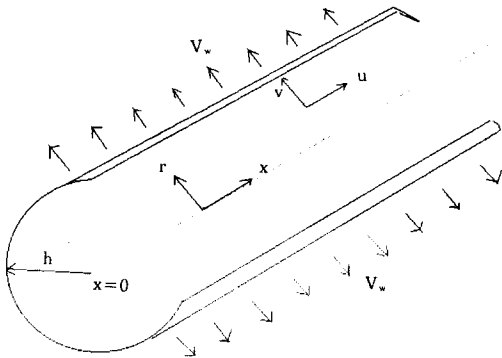


Fig. 2. Tubular Membrane Module에서의 막물질전달을 위한 개략도.

형성(Gel Formation)은 동시에 일어나며 층현상은 가역적이거나 비가역적인데 비가역적 현상이 막을 깨끗하게 하기 어렵게 한다. 막을 통한 유속은 층형성의 농도와 같아지는 농도에 이를 때까지 압력과 함께 증가하며 압력이 그 이상 증가하더라도 막 표면에서 농도는 더이상 증가하지 않는다. 그러므로 층(Gel Layer)은 점점더 두꺼워져서 치밀해지고 Flow를 결정하는 주요한 인자가 되고 있다.

농도 분극으로 인해 생기는 바람직 못한 사항들은 첫째 막표면 가까이에 삼투압이 증가되며 막내의 투과압은 순압에 의해 증가되는데 삼투압 증가로 유속은 감소될 것이다. 두번째는 용매의 유속은 막주변의 농도차, 즉  $C_w - C_p$ 에 비례해서 증가되므로 농도 분극에 의한  $C_w$ 의 증가는 막내의 투과량을 증진시킨다. 세번째는 농도 분극현상으로 인해  $CaSO_4$ 와 같은 무기물과 콜로이드성 물질과 같은 유기물에 막표면에 용착이(Deposition)되어 막오염과 같은 현상이 일어나며 경계층내에 여러 가지 오염원끼리 상호인력에 의한 막표면에 부착되면 제거되기가 어렵다.

5.2 Tubular Membrane 모듈에서 농도분극현상 해석

농도분극현상이 Tubular Membrane 모듈 종류에서 분석될 수 있고 Fig. 2에서 보는 것과 같이 Tubular Membrane 모듈내에서 흐름을 나타내며 여기서 성립된 수학적 모델을 위한 가정들은 다음과 같다 [2]. 한 종류의 용매가 존재한다는 가정과 확산계수는 농도에 무관하며 대류속도는 무시되면서 층류가 발달되었다는 가정하에 Navier-Stokes 방정식과 Continuity 방정식은 아래와 같다.

Navier-Stokes 방정식 :

Radial r-direction

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left[ \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r^2} \right] \quad (7)$$

Axial x-direction

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right]$$

Continuity 방정식 :

$$\frac{\partial}{\partial x}(ru) + \frac{\partial}{\partial r}(rv) = 0 \quad (8)$$

정상상태에 농도분포를 위한 관계식은 다음과 같이 묘사될 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( uc - D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( uc - D \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (9)$$

여기서  $v$ 는 Radial velocity,  $v_w$ 는 Membrane withdrawal velocity,  $u$ 는 axial velocity,  $p$ 는 압력,  $\nu$ 는 동점도,  $c$ 는 소금 농도며 경계조건은 a) 막표면에서 No slip 경계조건  $u(x, h) = 0$ , b) 일정한 막유속,  $u(h) = v_w$ , c) 중앙선을 중심으로 대칭 이어서  $v(0) = 0$ ,  $\left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$ ,  $\left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$ , d) 막근처에서의 물질 수지식은  $v_w(x, h) = D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=h}$ , e) 초기농도가  $c(0, r) = C_0$ 로 가정되었을 때 위의 미분방정식 (8), (9)와 경계조건에서 얻어진 속도 분포식을 이용한 approximate analytical 해는 다음과 같다.

$$\frac{C_w - \bar{C}}{C} = 1.536 \left( \frac{\delta L}{4\alpha^2} \right)^{1/3} \quad \frac{\delta L}{4\alpha^2} \leq 0.02 \quad (10)$$

$$\frac{C_w - \bar{C}}{C} = \left( \frac{\delta L}{4\alpha^2} \right) + 5 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\delta L}{12\alpha^2} \right) \right]^{1/2}; \quad \frac{\delta L}{4\alpha^2} \geq 0.02 \quad (11)$$

여기서  $\bar{C}$ 는 평균 농도,  $\delta = v_w \sqrt{u(0)}$ ,  $L = x/h$ ,  $\alpha = D/v_w h$

위의 식(10)과 (11)을 이용하여 막모듈길이에 대한 용매농도 축적분포와 막모듈의 직경에 대한 용매농도 축적분포를 예상해 볼 수 있으며, 투과유속  $v_w$

는 막길이를 따라 일정하지 않고 막에 대해서 변하므로 일정한 유속분포를 가지는 유체흐름에서는 농도분극현상의 예측이 실제의 설계인자의 반응을 위해 이용될 수 있다.

### 5.3 흡착에 의한 막표면의 층형성

압력에 의한 막분리공정은 공정중 주요 제한인자로써 앞서 언급하였듯이 막오염을 들수 있다. 이같은 시스템에 의해 처리되는 용액 중에는  $5\mu\text{m}$ 보다 작은 입자의 콜로이드성 물질들이 포함되어 있고 표면전기인력이 콜로이드의 응집속도에 영향을 주며 막 분리막내의 확산속도에 영향을 끼친다. 일반적으로 막표면에 용매의 흡착은 확산과 동력학적인 힘이 수반되며 이러한 흡착의 종류에는 용착(Deposition), 부착(Adhesion) 그리고 흡착(Adsorption)으로 분류되며 첫번째 용어는 콜로이드성 물질에 적절하고, 세번째 용어는 단백질과 같이 훨씬 분자크기가 적은 물질에 적합하며 모든 이러한 용어들은 확산에 의한 물질이동, 전기적인 인력, 화학적 결합에 의한 결과이다. 막표면에서 콜로이드성 물질의 여과시 표면인력(Surface interaction)을 용착(Deposition)에 중요한 역할을 하며 이것은 막오염에 원인이 된다.

구체적으로 콜로이드와의 상호인력은 DLVO 인력이라고 흔히 알려져 있으며 Electrostatic double layer interaction, van der Waals attraction 그리고 Boir Repulsion이 여기에 해당되며 경계층과 막표면간의 거리, 표면전하량, 이온세기(Ionic Strength) 등에 의해 결정된다. 그러므로 막의 오염은 막내의 용매나 입자의 물질이동과 막내의 용질이동에 의해서 결정되며 막표면내의 Colloidal "Flux Anomaly"라고 부르는 막표면에서 확산과 대류속도에 의한 동력학적 측면의 Film Model이 존재한다[4]. 이 경우 막투과시 용액의 소금농도나 pH와 같은 물리화학적 특성치를 가지고 물리적인 현상을 고찰하여야 하며 이때 고려되는 Continuity 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{dc}{dt} + \nabla N = Q$$

$$N = u \cdot c - D \cdot \nabla c - \frac{D}{kT} \cdot c \cdot \nabla \phi \quad (12)$$

여기서  $c$ 는 콜로이드의 농도,  $Q$ 는 반응속도식 항,  $D$ 는 확산계수,  $\phi$ 는 입자와 막표면과의 인력포텐셜(Interaction Potential)이며  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $T$ 는

절대온도,  $u$ 는 동력학적 유속이다. 그러므로 막내에서 물질전달은 확산과 흡착이 공존하는 상태에서 일어나며 흡착에 의해 형성되는 층의 두께는 수 nm이나 대류속도에 의한 동력학적 경계층두께는 수 nm보다 훨씬얇은 층을 갖는다. 이와 같은 두 가지 물질전달현상에서 대류속도가 증가하면 막표면에 용착되기 쉬워지나 흡착력이 존재하게 되면 용착속도가 가속화될 수 있다. 이같은 현상에서 대류속도가 떨어지면 이와 같은 흡착력에 의한 인력은 더욱 중요성이 높아지게 된다. 흔히 여과과정에서 흡착인력은 대류속도가 증가할 때에는 감소될 수 있으므로 흡착인력과 대류속도의 적절한 막표면에서의 용착력(deposition force)은 극대화하거나 무력화시킬 수 있다.

위에서 언급되었듯이 흡착력과 대류속도의 영향은 콜로이드성물질과 같은 분자량이 큰 물질에서는 막표면에 cake 형성의 메카니즘의 이해로부터 성장속도를 규명해야 할 필요가 있다. 일반적으로 층류범위에서 오염원층의 성장속도는  $N_{rc}$ 에 크게 좌우되지 않으나 난류 범위에서는  $N_{rc}$ 값에 좌우된다. 또한 층류에서는 역확산(Back diffusion)이 대류속도 비해 작아지나 난류에서는 대류속도와 관계에서 역확산은 증가한다. 이와 같은 유속의 흐름은 다음의 관계를 이용하여 요약될 수 있다.

$$\psi_d \sim N_{rc}^n$$

여기서  $\psi_d$ 는 오염원의 용착속도(Deposition rate)이고 층류지역에서는  $0.05 \leq n \leq 0.1$ 이며 난류에서는  $0.7 \leq n \leq 1.0$ 이다. 이와 같은  $N_{rc}$ 에 따라 막표면에 생성된 오염층의 형성은 Fig. 3에 나타내었으며 오염층 형성속도를 하나의 반응속도식으로 나타내어 층내에서 오염원의 질량보존 법칙은 다음과 같이 나타낼 수 있다[5].

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = J_{in} - J_{out} \quad (13)$$

여기서  $\bar{C}$ 는 평균 오염원 농도,  $J_{in}$ 은 층내의 오염원 이동속도,  $J_{out}$ 은 층내를 떠나는 속도이며  $J_{in} = v_0 c_0$ ,  $J_{out} = k_d \bar{C}$ 로 나타낼 수 있는데  $v_0$ 는 막오염이 일어나기전  $t=0$ 에서 투과속도, 그리고  $c_0$ 는 관 주입구 최초의 농도,  $k_d$ 는 1차 흡착속도정수이며 방정식 (13)의 해는 다음과 같다.

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{v_0}{k_d} + \left[ 1 - \frac{v_0}{k_d} \right] \exp \left[ 1 - \frac{k_d}{\delta} t \right] \quad (14)$$

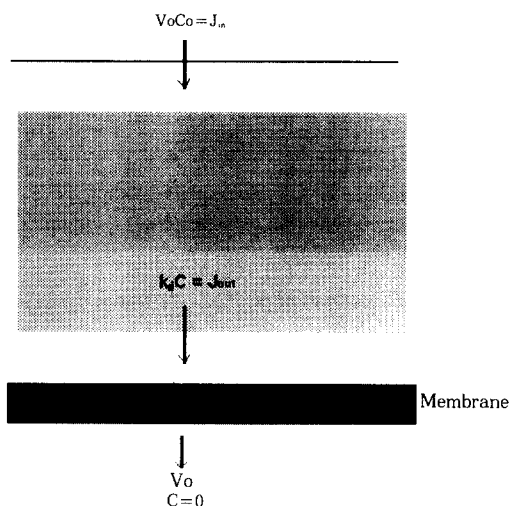


Fig. 3. 막오염층 형성을 위한 개략도.

오염원층의 막표면 내에서 성장속도는 용착속도와 같다고 가정하였을 경우 물질 수지식은 다음과 같다.

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial \delta_i}{\partial t} = k_d \bar{C} \quad (15)$$

여기서  $\delta_i$ 는 오염원층의 두께,  $\epsilon$ 는 층의 세공도이며, 방정식(14)와 (15)를 함께 하였을 경우  $\delta_i$ 는 다음과 같다.

$$\delta_i(t) = \frac{c_0}{1 - \epsilon} \left[ v_0 t + \delta \left( 1 - \frac{v_0}{k_d} \right) \left( 1 - \exp \left[ -\frac{k_d t}{\delta} \right] \right) \right] \quad (16)$$

두 개의 점근선이 물리적 특성에 따라 양분되는데 첫째의 경우는 반응이 큰 비중을 차지하고 대류속도가 무시될 때 아래의 식과 같다.

$$\lim_{\frac{k_d t}{\delta} \rightarrow \infty} \frac{\partial \delta_i}{\partial t} \sim \frac{c_0 k_d}{1 - \epsilon}$$

대류속도가 큰비중을 차지한다면 아래식과 같다.

$$\lim_{\frac{k_d t}{\delta} \rightarrow \infty} \frac{\partial \delta_i}{\partial t} \sim \frac{c_0 v_0}{1 - \epsilon}$$

그러므로 이들 사이의 관계식으로부터 반응과 대류속도사이의 경계시간은  $t_c = \delta_i / k_d$ 로 표시되며  $t_c$ 보다 큰 시간에서는 모든 반응속도항은 무시되고 대개의  $t_c$ 은

$2 \times 10^{-2} \text{sec}$ 가 얻어진다.  $\delta_i$ 은 흡착에 의한 흡착층 두께이다.

이상에서 막오염은 막과 용액사이의 흡착층 내에서의 1차적인 반응식을 갖는다고 가정하였으며 이와 같은 가정은 실제로 2차를 넘지않는 반응속도차수를 갖는다. 흡착속도에 의한 반응이 지배적인 경우는 오염원층이 시간에 따라 비례적으로 성장하는데 상당히 느린 선속에 의한 용착단계를 따르며, 오염원의 농도에 반비례적으로 진행된다. 대류속도가 가해졌을 때 용매의 용착과 제거가 동시에 존재하는 메커니즘을 구성하는데  $N_{Re}$ 에 따른 오염원 성장속도의 의존성은 층류의 경우는 매우 약하나 난류로 갈수록 점점 강해짐을 알 수 있다. 이같은 현상은 층류에서는 막표면에서 용액상의 bulk phase로 역확산현상이 Brown diffusion에 의해 조절되며 난류의 경우에는 난류의 eddy diffusivity에 의해 증가된다. 이와 같이 선속(Flux)은 오염원농도의 함수로서 감소하는데 안정된 콜로이드상 하에서 작동될 때 가능하며 안정되지 않은 상태에서는 콜로이드의 응집은 막표면에 용착되기 이전에 유속과 함께 일어나며 오염원의 형성층은 오염원의 농도와 유속에 의존하면서 형성된다.

#### 5.4. 막오염층 성장모델

막오염층 성장을 위해 적용되는 물리적인 가정들은 다음과 같다. 오염원 형성층을 가로지르는 압력차는 주로 대류속도에 의한 동력학적 인자에 의해 발생되며 이때의 압력차는 Kozeny-Carman 방정식이 적용되고[5] 층내의 물질이동은 대류속도에 의해 결정될 때 질량 보존식에 의한 방정식은 다음과 같이 쓰일 수 있다.

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial \delta_i}{\partial t} = c_0 \left[ v_0 + \frac{\partial \delta_i}{\partial t} \right] \approx c_0 v_0 \quad (17)$$

$1 - \epsilon$ 는  $c_0$ 보다 훨씬 크기 때문에  $\frac{\partial \delta_i}{\partial t}$ 는  $v_0$ 와 비교해서 무시되며 막을 통과하는 투과속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다[6].

$$v(t) = \frac{\Delta p}{R_m + R_f(t) + \Delta R_m(t) + R_d(t) + R_{bc}} \quad (18)$$

여기서  $R_m$ 은 막오염이 되지 않는 막내에서의 용매로 인한 동적 물질저항이고  $R_f(t)$ 은  $\delta_i(t) / K_f$ 로서 나타내지며  $K_f$ 는 막투과도이다. 방정식(18)에서  $\Delta R_m(t)$

는 막저항의 증가를 나타내며 초기의 막막힘(plugging)에 의한 것으로 세공의 막힘과 막의 용질(solvent)에 의한 손상이 여기에 해당한다.  $R_d(t)$ 는 막오염원에 인한 것으로 막오염원층이 증가하기 때문에 증가될 수 있으며 이로 인해 투과유속이 감소한다. 현실적으로는  $\Delta R_m$ 와  $R_d$ 의 구별이 쉽지 않으며  $R_m$ 은 경계층내에서 용매로 인한 저항계수이다.

일정한 크기의 콜로이드성 물질로 구성된 층내의 Kozeny-Carman의 투과도 계수는

$$K_f = \frac{d_p^2}{180\mu} \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2} \quad (19)$$

여기서  $\mu$ 는 용액의 점도이고  $d_p$ 는 일정한 입자 크기이다. 층형성 속도는 쉽게 다음 식으로 나타낼 수 있는데

$$\frac{\partial \delta_f}{\partial t} = K_f \Delta P \frac{\partial (1/v)}{\partial t} \quad (20)$$

방정식(20)에서 식(19)를 대체하면 다음과 같다.

$$\frac{\alpha}{c_0} = \frac{1}{K_f} \frac{v_0}{1-\epsilon} \quad (21)$$

여기서  $\alpha$ 는  $\Delta P \partial (1/v) / \partial t$ 이며 식(19)와 함께 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\alpha}{c_0} = \frac{180}{d_p^2} \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \mu v_0 \quad (22)$$

## 6. 분리막에서의 막오염을 줄이는 방법

분리막공정에서 막오염을 줄이는 방법은 막표면에서 형성되는 농도 분극 현상을 어떻게 줄일 수 있는가 하는 문제가 중요한데 이는 식(4)에서 알 수 있듯이 Flux  $J$ 나 물질전달계수를 조절함으로써 얻어질 수 있다. 물질전달계수  $k$ 는 확산계수와 유속에 의해 결정되는데 이것은 막의 유속을 증가시키거나 모듈의 모양과 치수를 변화시켜  $k$ 값을 크게 하여 주거나 모듈의 길이를 줄이거나 모듈의 직경을 증가시키는 일들이 농도 분극현상을 줄여주는 설계 방법이다. 모듈내의 유속을 증가시키는 대신의 방법으로는 경계층을 제거시키거나 온도를 증가시켜 궁극적으로 물질 전달계수를 증가시켜 농도 분극을 줄이는 방법이 있다. 온도의 증가는 확산계수의 증가와 점도의 감소를 초래하여 방정식(5)에서  $Sc$ 값이 떨어진다.  $Sc$ 의 작은

값은 농도분극현상을 줄여주며 결국 막오염이 줄게 된다.

막오염을 방지하기 위한 대개의 막관내의 흐름은 관의 길이 방향의 흐름이 추가되나 관내 흐름의 수직 방향의 가로흐름(cross-flow)은 막내의 용매의 축적(accumulation)을 막으며 막내의 여과속도를 증진시키는 역할을 한다. 이러한 흐름은 RO나 UF막에 적용할 수 있지만 정밀 여과막(MF)에 가장 흔히 적용되며 여과유속(filtrate flux)는 식(3)과는 달리 다음과 같이 표현된다.

$$J(x) = u_L + k(x) \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \quad (23)$$

여기서  $k(x) = 0.538 \left( \frac{D^2 \nu_w}{x} \right)^{1/3}$ 이며  $x$ 는 막관내의 장 방향 위치를  $\nu_w$ 는 막벽 응단력을 나타내며 흔히  $k(x)$ 는 막관내의 위치에 따른 물질전달계수이다. 흔히 양력(lift force)이 견인력(drag force)보다 클 때 막 표면에 free layer가 존재한다고 가정되며 반대로 견인력이 더 큰 경우에는 막표면에 용매들이 용착되며 이 경우에 식(23)의 양력 방향의 유속(lift velocity)은 아래와 같다[2].

$$u_L = 0.34 \frac{\alpha^2 \gamma_w^{2/3}}{\lambda} \nu^{1/2} \quad (24)$$

여기서  $\lambda$ 는 입자의 견인력을 위한 보정인자,  $\nu$ 는 동 점도,  $\alpha$ 는 입자의 반경,  $\gamma_w$ 는 전단응력이다. Ho (1974)와 Vasseur(1976)[2]에 의해 이끌어낸 양력 방향의 유속은 다음과 같다.

$$u_L = \frac{\gamma_w^2 a^3}{\nu} f(y/h) \quad (25)$$

막관내의 위치 ( $y/h$ )에 따른 인자는  $f(y/h)$ 로 나타내며 흔히 막관벽에서  $f(y/h)$ 는 0.26~0.42값을 갖는다. 여기서 Cake 형성층 두께가 증가되면 유체흐름방향에 단면적 감소를 가져오며 그러한 경우 전단응력은 증가될 수 있으며 막표면의 전단응력  $\gamma_w$ 는 다음과 같이 기술된다.

$$\gamma_w = \frac{6Q}{w(h-\delta_0)^2} \quad (26)$$

여기서  $Q$ 는 유동속도(bulk suspension flow rate) 그리고  $w$ 와  $h$ 는 관channel의 폭과 높이이며, 막표면의 전단응력은 양력방향 (lift velocity)이 증가될 때 커



진다. 그러므로 정상상태에서 Cake 형성은 바로 여과속도(Filtrate flux)와 양력방향의 속도(lift velocity)가 서로 균형을 이루었을 경우에 얻어질 수 있다.

Cross flow에 의한 막표면 근처에서 입자의 유동과 회전은 주어진 모듈에서 유속은 매우 중요한 변수이며 층류와 난류로 구분되는 유속증진에 따라 물질전달을 증진시킬 수 있는데 난류를 인위적으로 발생시켜 경계층을 제거시킬 수 있다. 정밀여과에서는 농도분극 현상이 매우 중요한데 그것은 유속이 매우크고 확산계수는 낮기 때문이다. 대개의 정밀여과에서 분자량이 큰 거대분자의 확산계수는  $10^{-10}$ 서  $10^{-11}$ m<sup>2</sup>/sec와 적은 분자량의 경우는  $10^{-9}$ m<sup>2</sup>/sec의 크기를 갖고 있다.

막오염을 줄일 수 있는 방법중 몇가지를 소개하면 다음과 같다. 첫째 방법으로는 전처리에 의한 방법으로서 열처리, pH 조정, EDTA와 같은 응집제 첨가, 염소화, 활성탄을 이용한 흡착, 화학적 전처리 그리고 율터에 의한 여과 방법 등이 있다. 막오염을 줄이는 방법은 우선 전처리 방법으로 시작해서 상당한 시간과 노력으로 막을 깨끗이 하려는데 힘을 쏟아야 할 것이다.

두번째 방법으로는 막의 물리적, 화학적 특성치를 변화시켜 막오염을 막는 것이다. 세공이 잘 발달된 정밀 여과막은 막오염이 일반적으로 절실하므로 세공분포도를 조절하여 막오염을 막을 수 있고 친소성보다는 친수성 물질을 사용하여 막오염을 줄이는데 도움을 줄 수 있다.

세번째 방법으로 막오염은 농도분극 현상을 줄임으로써 막을 수 있는데 이같은 방법은 높은유속으로 인해 물질전달계수를 크게 하거나 막모듈의 수치나 형상을 바꿔 줌으로써 막오염을 막는 것이다.

네번째 방법은 위에 언급된 방법들은 어느 정도 막을 세정하는데 실제로 적용될 수 있지만 막을 세정하는 근본적인 대책은 자주 공정을 최적화하여 동력학적(Hydraulic), 기계적(Mechanical) 세정에 의해 이루어질 수 있다. 동력학적인 세정은 막분리공정상에 역세(Back-Flushing)를 이용해서 그리고 기계적인 세정은 스폰지와 같은 불이 붙은 막대를 이용하여 Tubular 모듈에서 사용될 수 있으며 화학적인 세정은 염소처리나 산, 알카리와 같은 화학약품, 세정제

(Detergents), 세균처리제 등을 이용하여 처리할 수 있다. 막표면에서 무기물은 수중의 용해도로 인해 침전(Precipitation)이 일어나며 유기물과 같은 오염원은 막표면에 전기적응력으로 부착되거나 오염원들끼리 서로 엉겨붙어 막세공을 막는 경우가 발생한다.

## 7. 결 론

분리막 공정에서 막오염은 분리막공정조건을 확립하거나 실공정의 경제적인 면을 고찰하는데 있어서 중요한 인자이며 막오염을 일으키는 현상과 원인을 규명하기 위한 기초적인 이론고찰이 수행되었다. 막오염을 일으키는 오염원의 종류와 오염원들이 세공내에서 흡착과 대류속도에 따른 일련의 물리적, 화학적 메카니즘을 통해 세공막힘현상이 발생하며 막오염의 예측을 위한 방법들이 설명되었다. 그 결과 막오염증형성의 원인이 흡착과 대류속도를 중심으로 형성모델이 제시되었으며 막오염을 방지하기 위한 최소한의 방지책과 물리적인 현상을 이해하기 위해 앞서 언급 하였던 이론적인 고찰을 토대로 규명하도록 하였으며 여기서 얻어진 결론들을 향후 시스템 설계를 위한 자료로서 활용될 수 있을 것이다.

## 참고문헌

1. X. Zhu, M. Elimelech, *J. of Environ. Eng.*, **121**, 884(1995).
2. A. Zydney and C. K. Colton, *Chem. Eng. Commun.*, **47**, 1(1986).
3. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic Publishers(1991).
4. P. Bacchin, P. Aimar, and V. Sanchez, *AIChE Journal*, **41**, 368(1995).
5. F. M. Tiller and N. B. Hsyung, Role of Porosity in filtration : XIII. Filtration with Sedimentation, *AIChE Journal*, **41**, 1153(1995).
6. K. L. Jones, E. S. Odderstol, G. E. Wetteraw, and M. M. Clark, *J. of AWWA*, **21**, 87(1993).