

정밀여과 모세관 막을 이용한 벤토나이트 콜로이드 현탁액의 투과유속 감소특성

남 석 태[†] · 한 명 진

경일대학교 공과대학 생명화학공학과
(2005년 2월 16일 접수, 2005년 3월 10일 채택)

Characteristics of Flux Decline in Microfiltration Capillary Membrane of Bentonite Colloidal Suspensions

Suk-Tae Nam[†] and Myeong-Jin Han

Department of Bio & Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea
(Received February 16, 2005, Accepted March 10, 2005)

요 약: 폴리에틸렌 정밀여과 모세관막을 이용한 벤토나이트 콜로이드 현탁액의 투과유속 감소특성을 검토하였다. 운전시간이 경과하면서 투과유속이 감소되는 원인은 막표면 위에서 케익층의 성장과 입자들에 의한 세공막힘 때문이었으며, 운전시간이 경과하여 정상상태에 도달하면 투과유속은 케익여과 모델에 의해 지배받는다. 운전압력이 높은 경우의 투과유속 감소는 세공막힘과 케익층이 치밀해졌기 때문이다. 운전압력이 증가함에 따라 J/J_1 는 감소하였으며, $0.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 일 때의 45%, $2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 일 때 38%로 감소하였다. 운전압력 $0.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 에서 총 막오염에 대한 성분오염의 비율은 표준세공막힘 14.6%, 완전세공막힘 23.4% 그리고 케익여과 62.0% 이었다. 순환흐름속도의 증가로 인해 투과유속은 증가하였고, 그 효과는 운전압력이 $1.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 일 때가 운전압력 $2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 경우보다 컸다. 세공크기가 $0.34 \mu\text{m}$ 인 막의 투과유속은 세공의 크기가 $0.24 \mu\text{m}$ 인 막보다 컸으며, 용액의 농도에 따른 투과유속은 농도가 낮은 용액이 컸다. 세공크기가 $0.34 \mu\text{m}$ 인 막의 막오염 형태는 유사하지만 농도가 200 ppm인 용액의 경우 1000 ppm인 용액에 비하여 상대적으로 미약한 세공막힘 현상을 보였다.

Abstract: Permeate flux decline in a microfiltration was analyzed by measuring the permeability of bentonite colloidal solution through polyethylene capillary membranes. The flux decline with time was due to the growth of cake layer on the membrane surface and to the pore blocking by particles. As the time approaches to steady state, the permeate flux is almost controlled by the cake filtration model. Faster flux decline at high trans-membrane pressure was attributed to the formation of denser packed cake layer and pore blocking. The ratio of permeate flux to the initial permeate flux, J/J_1 , decreased with increasing the trans-membrane pressure, from 45% for $0.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ to 38% for $2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$. In comparing the ratio of each fouling component to the total fouling for the $0.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ TMP condition, complete blocking was 23.4%, standard blocking was about 14.6% and cake filtration was 62.0%, respectively. Permeate flux through the membrane increases with cross flow velocity, and the effect of the variation of velocity is more significant at $1.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ rather than at $2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ of the operation pressure. Permeate flux for the membrane having the average pore diameter of $0.34 \mu\text{m}$ was higher than that for the membrane of $0.24 \mu\text{m}$ pore size, with the higher flux with the low concentration of feed. On the operation using the membrane of $0.34 \mu\text{m}$ pore, the pore blocking in the low concentration of 200 ppm is negligible relative to the pore blocking in the 1000 ppm feed.

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

1. 서 론

압력을 구동력으로 하는 막분리 여과공정은 현탁액

에서 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].

[†]주저자(e-mail : stnam@kiu.ac.kr)

막분리 여과공정의 성능을 평가함에 있어 분리성과 투과성을 나타내는 배제율과 투과유속은 중요한 인자이지만 분리공정의 경제성을 평가하는 데에는 투과유속에 대한 평가가 우선되어야 한다. 막분리 여과공정은 간편한 공정과 조작에 비하여 우수한 현탁입자의 분리정제, 농축능력에도 불구하고 투과유속의 감소가 심하다는 단점이 있다. 콜로이드 용액의 투과유속 감소는 농도분극 및 막오염 현상에 기인하며, 운전초기의 짧은 시간 안에 급격히 감소함과 더불어 운전시간이 경과함에 따라 지속적으로 감소한다. 투과유속을 감소시키는 막오염은 막의 내구성 및 처리효율을 감소시키므로 오염에 대한 영향 인자를 파악하고 제어할 수 있어야 공정의 효율성을 향상시킬 수 있다. 막분리 여과공정에서 투과유속을 향상시키기 위해서 막모듈에 펄스를 가하거나 회전원판 모듈 및 cross flow 등을 사용하는데 이는 흐름특성을 변화시켜 막표면에 입자들이 쌓이는 것을 방해하여 투과저항을 감소시키는 방법이다[2,3].

막오염에는 분리대상 입자와 막간의 상호작용 그리고 입자와 세공의 크기에 따라 입자가 세공을 막거나 또는 세공벽에 흡착되어 세공이 좁히는 세공막힘과 막표면에 누적되어 케익층을 형성하는 케익여과 등이 있으며, 이들은 투과저항을 증가시켜 투과유속의 감소원인이 된다[4]. 막표면에 누적되어 케익층을 형성하는 가역적인 오염으로 인한 투과유속 감소현상은 순환속도 및 흐름형태를 변화시킴으로써 어느 정도 제어할 수 있다. 그러나 처리시간이 지속됨에 따라 입자들이 막표면이나 세공 속에 흡착, 누적되어 투과유속을 감소시키는 비가역적 세공막힘 오염현상은 단순한 운전조건의 변화로 제어하기는 어렵지만 미립자와의 상호작용을 고려한 적절한 막재질과 모듈 및 흐름속도와 역세척 등의 운전조건을 함께 변화시킴으로써 어느 정도 감소시킬 수 있다[5].

분리막 여과공정에서 막오염의 형태가 투과유속 감소에 미치는 영향을 Jiratananon[6] 등은 cross flow 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 현탁액의 막오염

형태는 케익여과 모델에 의하여 지배된다고 하였다. 그리고 상대적으로 크기가 작은 입자가 큰 입자와 함께 공존함으로써 투과저항이 증가하여 투과유속은 감소하였는데 이는 크기가 작은 입자들에 의해 세공이 막히는 내부오염이 표면오염인 케익층과 함께 나타나기 때문이라 설명하였다. 또한, 그들은 알루미늄 한외여과막을 이용한 파인애플주스의 투과유속 감소원인은 분리막에 의해 배제된 파인애플주스 중의 셀룰로오즈와 같은 거대입자들이 서로 응집하여 세공의 벽이나 막표면에 누적, 부착되어 막표면에 분리능이 있는 케익층과 같은 동력막(dynamic membrane)을 형성하기 때문이라 설명했으며, 막오염과 같이 작용하여 투과저항을 증가시키는 이 같은 동력막은 순환흐름속도를 증가시켜 막표면 영역에서의 전단속도가 증가함으로써 막표면에 쌓이는 거대분자를 쓸어버려 동력막의 두께를 감소시켰다고 보고했다[7]. Bowen 등[8]은 교반형 dead-end 여과공정에서 단백질 용액을 사용하여 폴리카보네이트막의 투과유속 감소현상을 검토하였으며, 분리막에 의해 배제된 단백질이 막표면에 누적되어 케익층을 형성하는 것이 투과유속 감소의 주된 원인이라 했으며, 미세입자에 의한 세공막힘 현상은 운전초기에만 발생한다고 보고하였다. 또한, 교반속도를 증가시켜 막표면에서의 전단응력을 증가시킴으로써 단백질과 고분자막의 접촉시간을 줄여 막표면에 누적되는 단백질의 양을 감소시킨 결과를 보고하였다. Gourgues 등[9]은 cross flow 관형막을 이용한 bentonite 현탁액의 분리에서 흐름속도가 낮을 때 현탁액의 여과는 입자들이 막표면에 쌓이는 케익여과 모델에 의해 지배되며, 흐름속도를 증가시킴으로써 케익저항을 감소시켜 높은 배제율을 유지하면서 투과유속을 향상시킨 바도 있다. Rautenbach 등[10]은 흐름속도에 의한 전단응력이 투과에 의한 항력보다 적으면 케익의 두께는 항력에 의해 지배되며, 순환흐름속도를 증가시킴으로써 막 투과 저항을 감소시킬 수 있다고 하였다. 순환흐름속도를 증가시켜 막표면에 누적된 입자가 막표면에서 이탈하는 역확산 속도를 입자가 항력에 의해 막표면으로 이동하는 속도보다 크게 하여 입자가 막표면에 누적되는 오염을 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.

본 연구에서는 정밀여과용 폴리에틸렌 모세관 막을 이용하여 bentonite 미립자를 함유한 콜로이드 용액의 미립자의 농도, 운전압력, 순환흐름속도 및 막의 종류 등과 같은 운전조건이 투과유속 감소에 미치는 영향과 투과성을 저해하는 막오염 형태에 대하여 검토하였다.

2. 이론

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].

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

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

2.2. 막오염

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

tration)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 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].

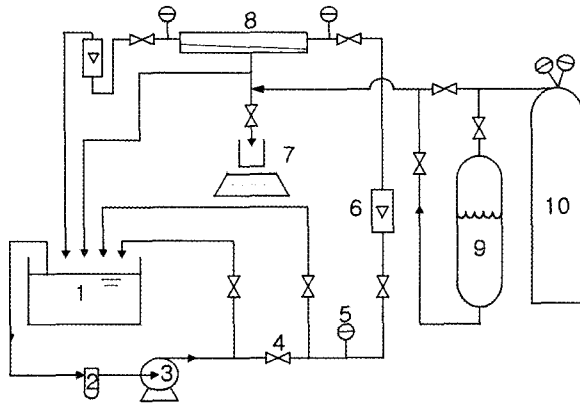
$$J = J_0 [1 + k(2-n)(AJ_0)^{(2-n)}t]^{\frac{1}{(n-2)}} \quad (3)$$

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

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

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

운전압력이 일정할 때 투과유속의 변화는 투과저항의 형태가 변함에 따라 달라지므로 투과저항 R과 투과저항의 시간변화율 dR/dt 을 이용하여 투과저항의 형태를 살펴봄으로써 투과유속 변화거동을 해석하는 것



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.

이 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 투과유속을 감소시키는 막오염 형태의 진행과정은 식(4)로 표현되는 dR/dt 와 운전시간 t 의 관계를 도시함으로써 파악할 수 있다. t 와 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

무기 미립자를 함유한 콜로이드 용액의 투과유속 감소특성을 검토하기 위해 본 실험에서 사용한 용질입자는 크기가 $1.0 \mu\text{m}$ 인 벤토나이트(Wyoben B11, USA)를 사용하였다. 콜로이드 용액의 제조와 분리막의 순수 투과도를 측정하는데 사용된 물은 초순수 제조장치(Modu Pure, LBMPP 1002)로 제조한 초순수를 사용하

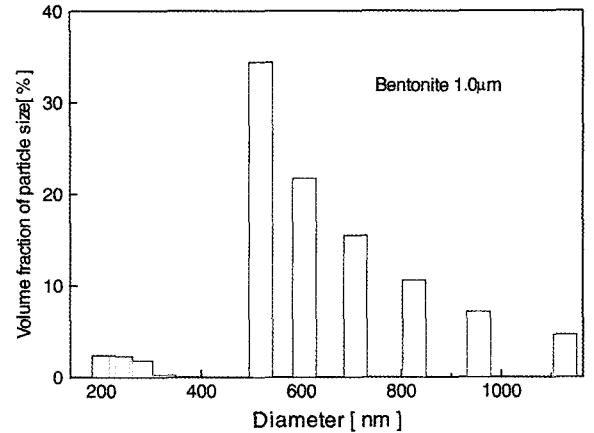


Fig. 2. Size distribution of bentonite colloidal particle.

였다. 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)을 사용하였다. 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 공급액의 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 bentonite 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 응집

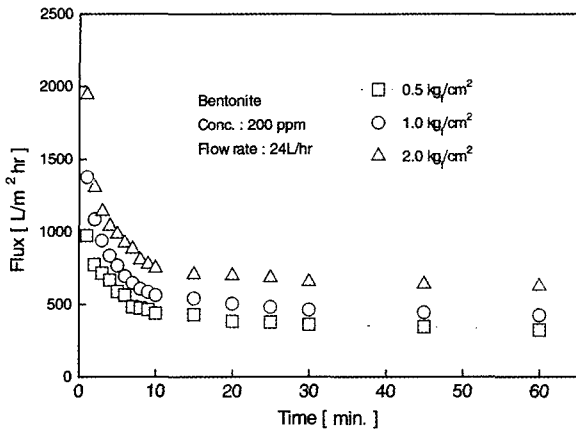


Fig. 3. Effect of trans-membrane pressure on flux decline.

을 방지하기 위해 초음파 세척기로 분산시켜 사용하였다. 입자의 크기분포는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 평균 입자크기는 $0.2 \mu\text{m}$ 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.

4. 결과 및 고찰

4.1. 운전압력의 영향

운전압력이 콜로이드 현탁액의 투과유속 감소에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 순환흐름속도가 24 L/hr의 조건($Re=4288$)하에서 운전압력을 $1.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 에서 $2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 로 변화시켰을 때, 운전압력 변화에 따른 투과유속의 거동을 Fig. 3에 나타내었다. 운전압력에 따른 투과유속은 운전압력이 높을수록 큰 값을 보였으나 운전시간이 경과함에 따라 운전압력에 관계없이 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 운전압력이 높을수록 전체 투과유속의 감소가 컸으며, 초기 투과유속의 감소도 빠르고 컸다. 운전시간 1분 때의 초기투과유속(J_1)에 대한 정상상태의 투과유속(J) 비(J/J_1)는 운전압력이 $2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 경우에는 약 38%, $1.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 에서 약 40%, 그리고 $0.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 의 경우에는 약 45%이었다. 이와 같은 현상은 운전압력이 증가함에 따라 투과방향으로의 항력이 증가함으로써 막을 통과하는 투과흐름이 증가하고, 이에 비례하여 분리막 표면으로 이동하는 입자의 양이 증가하므로 막표면에 형성되는 투과저항인 케익층의 두께가 증가하며, 또한 계속적으로 누적되는 입자들의 하중에 의해 이미 누적된 입자들의 눌림현상과 큰 입자들의 접촉공간 사이로 작은

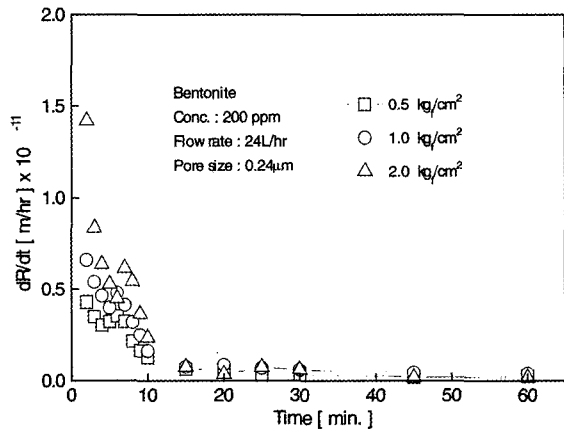


Fig. 4. dR/dt analysis with time for different trans-membrane pressure.

입자들이 충전됨으로 해서 막표면에 형성되는 케익층의 구조가 더 치밀해지기 때문이다[9]. 운전초기에 투과유속이 높은 현상은 막표면에 형성된 케익층의 두께가 얇을 뿐만 아니라 큰 입자들의 누적에 의해 느슨한 구조를 갖기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 그리고, 운전압력이 커질수록 투과유속이 증가하는 비율은 운전압력이 낮을 때보다 컸다. 운전압력을 $0.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 에서 $1.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 로 변화시켰을 때의 투과유속의 증가보다는 $1.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 에서 $2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 로 증가시켰을 때의 증가가 더 컸으며, 운전시간 15분 이후에는 정상상태에 도달하였다.

운전압력에 의한 막오염 형태 및 투과기구를 알아보기 위하여 운전시간과 투과저항의 시간변화를 dR/dt 와의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 막오염 형태는 운전시간에 대한 변화율의 기울기가 음(-)의 값을 보이면 케익여과 형태를, 양(+)의 값을 나타내면 세공막힘 형태를 나타낸다. 운전압력을 $0.5 \sim 2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 로 달리하였을 때, 시간변화에 따른 막오염의 형태는 전체적으로 세공막힘과 케익여과의 혼합된 형태를 보였다. 투과유속이 감소하는 속도인 투과저항의 변화율 감소는 운전초기에는 운전압력이 높은 순서대로 컸으나 운전 15분 이후에는 거의 비슷한 값을 보였다. 막오염의 형태는 운전초기에 운전압력이 높을수록 강한 케익오염의 발생에 이어 운전시간 5분을 전후에서 세공막힘에 의한 오염이 나타나고 있다. 운전압력이 $0.5 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 의 경우에는 약한 세공막힘이 길게 발생한 반면 운전압력이 $1.0, 2.0 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ 일 때는 상대적으로 강한 세공막힘오염이 짧게 나타났다. 이 역시 운전압력이 증가함에 따

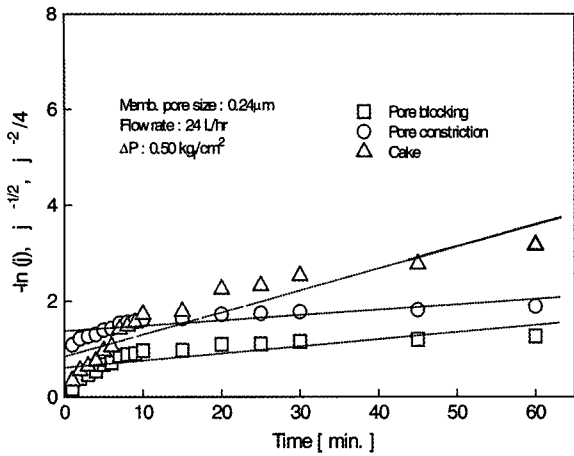


Fig. 5. Comparison of relative permeate flux (symbols) on bentonite particle with fouling model in the linear form (dot line).

라 투과방향으로 항력이 증가함에 따른 콜로이드 입자들이 막표면으로 이동하여 누적되는 속도와 크기가 작은 입자들이 케익층을 통과한 후 막표면에 존재하는 세공에 도달하는 속도가 빠르기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 즉, 운전압력이 높으면 막표면으로 빠르게 이동한 입자들이 막에 의해 걸러짐과 동시에 누적되어 케익층을 형성하고 이어 작은 입자들이 케익층을 형성한 큰 입자들의 접촉공간을 빠르게 통과하여 막표면의 세공을 막아 짧은 시간에 강한 세공막힘을 일으키는 반면에 운전압력이 낮은 0.5 kg/cm²에서는 운전시간이 경과함에 따라 케익층이 형성된 후 세공막힘을 일으킬 수 있는 작은 입자들이 케익층을 느리게 통과하

여 서서히 막표면에 도달하기 때문에 약간 긴 세공막힘을 일으키는 것으로 판단된다.

4.2. 막오염의 크기

투과유속은 막오염의 영향을 받기 때문에 막오염의 형태와 크기, 발생시간을 파악하면 이들 막오염을 제거 또는 감소시킬 수 있는 적절한 대처기술을 도입함으로써 막 성능을 최대로 할 수 있다. Fig. 4는 여과과정 중 운전시간에 따라 세공막힘과 케익오염의 발생시기와 대략적인 크기를 보여주지만 전체 막오염에 대한 성분오염이 차지하는 정량적인 비율은 제공하지 못한 다. 이를 위하여 Hermia[12]의 정압막힘여과(constant pressure blocking filtration)모델식을 식(3)과 같이 표현되는 일반식이 아닌 막오염 형태에 따른 비 투과유속 식을 이용하여 각 성분오염에 대한 상대적인 정량적 평가를 할 수 있으며, 오염형태에 따른 투과식은 아래와 같이 표현할 수 있다[12,14].

Fig. 5는 투과유속감소에 원인이 되는 완전세공막힘, 표준세공막힘 및 케익층 형성에 의한 각 오염의 기여도를 알아보기 위하여 Fig. 3의 운전압력 0.5 kg/cm²의 자료를 Table 1에 나타난 회귀분석법으로 나타낸 것이다. 케익오염의 비 투과유속, j⁻²을 입자크기에 따라 4로 나눈 것은 각 입자들의 세공막힘 회귀분석 값들과 같은 그림 안에 함께 나타내기 위해서였다. 그림에서 점선으로 표시한 성분오염에 대한 회귀직선은 Table 1에 나타난 회귀 모델식에 의해 도식한 결과를 최소자승법으로 나타낸 것이며, 이에 대한 선형성을

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

* $j = J/J_0$

Table 2. Linear Least Squares Regression Results (rate constant and regression coefficient) of Different Fouling Models for 0.5 kg/cm^{2a)}

Complete blocking (pore blocking)		Standard blocking (pore constriction)		Cake filtration	
k_b	R ²	k_s	R ²	k_c	R ²
0.018380	0.85617	0.011440	0.82393	0.04850	0.91526

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

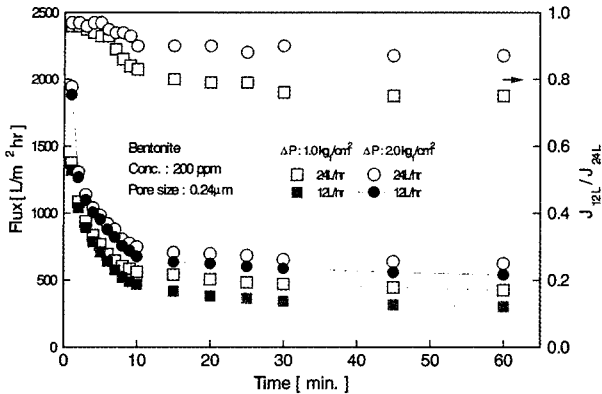


Fig. 6. Effect of cross flow velocity on permeate flux decline.

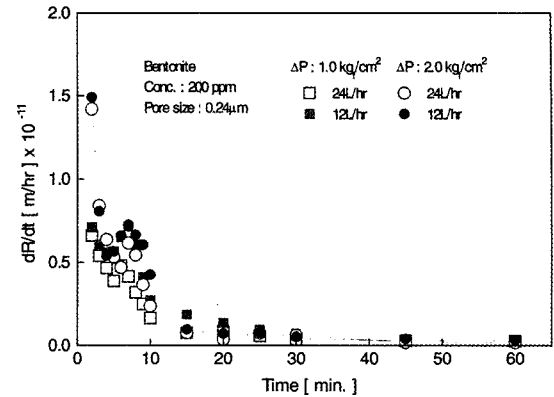


Fig. 7. dR/dt analysis with time for different cross flow velocity.

판단하는 직선의 회귀계수(regression coefficient) R^2 는 Microsoft의 Excel에서 사용한 Pearson moment 법을 이용하여 산출하였다[14]. 그리고 전체 막오염에 대해 성분오염이 차지하는 비율은 회귀직선의 기울기인 속도상수(rate constant)로 산출하였다. 또한 케익오염에 의한 케익누적 속도상수(k_c)값은 스케일 지수를 곱하여 정확한 값을 구하였으며, 이들 값을 Table 2에 나타내었다. Fig. 5의 비 투과유속의 회귀직선을 비교하여 투과유속을 감소시키는 막오염이 어느 한 형태의 오염에 의해 단독으로 지배받기보다는 전체오염에 미치는 비중은 다르지만 세 가지 오염이 동시에 발생하고 있음을 보여준다. 그리고 Table 2에서 입자크기가 작은 용액의 성분오염에 대한 속도상수나 회귀계수를 비교했을 때에도 케익오염과 세공막힘오염이 함께 나타났지만 케익에 의한 오염이 상대적으로 크게 나타났다. Fig. 4에서 나타났던 오염형태는 Table 2의 k_b , k_s , k_c 총량을 기준으로 산출된 완전세공막힘과 표준세공막힘의 정량적인 크기는 약 23.4%와 14.6%이었고, 케익오염이 약 62.0%를 나타내 케익오염의 크기가 더 컸다.

4.3. 순환흐름속도의 영향

순환흐름의 속도가 콜로이드 용액의 투과유속 감소에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 현탁액의 도입유량에 따른 투과유속 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 투과유속은 콜로이드 용액의 순환흐름속도가 큰 쪽이 증가한 경향을 보였으며, 초기의 투과유속 감소도 작았다. 이와 같은 현상은 순환흐름속도를 12 L/hr에서 24 L/hr로 증가시킴에 따라 관속에서의 흐름은 레이놀즈수가

2144인 층류에서 레이놀즈수가 4288인 난류로 변화한데 따른 동력학적 혼합효과의 증가로 인하여 막표면에서 투과저항 감소효과가 크기 때문이다. 운전시간에 따른 투과유속의 변화는 운전초기에 흐름속도가 증가하여도 크게 변하지 않았으나 시간이 지남에 따라 조금씩 증가하다가 거의 일정해지는 정상상태에 도달하는 경향을 나타내었다. 운전초기에 투과유속이 순환흐름속도의 영향을 받지 않은 이유는 운전초기 막표면으로 이동한 모든 입자들은 막표면에 계속 누적되어 케익층을 형성하기 때문이다. 그리고 케익층이 일정한 두께에 도달된 후에 순환흐름에 의해 케익표면의 입자들이 쓸려나가 투과유속은 증가하다가 점차 표면에 입자들이 쌓이는 속도와 이탈하는 속도가 같아져 투과유속은 일정해 진다[10]. 또한, 순환흐름속도의 증가로 인한 투과유속의 증가는 운전압력이 1.0 kg/cm²일 때가 운전압력 2.0 kg/cm² 경우보다 컸다. 동일한 운전압력에서 순환흐름의 투과유속증가에 대한 효과를 나타내는 J_{12L}/J_{24L} 값은 정상상태에서 운전압력이 1.0 kg/cm²인 경우가 2.0 kg/cm²인 경우보다 컸다. Fig. 7은 순환흐름속도 변화에 따른 막오염 형태를 나타내었다. 운전초기의 막오염 형태는 흐름속도가 변화에 따라 약간 변형된 형태를 보였다. 순환흐름속도가 증가함에 따라 투과저항은 모두 감소하였으며, 순환흐름속도가 낮은 경우에는 운전압력에 관계없이 세공막힘에 의한 오염이 순환흐름속도 큰 경우보다 더 길고 강하게 나타났다. 운전압력이 2.0 kg/cm²일 때 순환흐름속도를 증가시키면 케익여과나 세공막힘에 의한 오염의 감소가 크지 않았으나, 운전압력을 1.0 kg/cm²하여 순환흐름속도를 증가하였을 경우에는 막오염의 감소가 운전

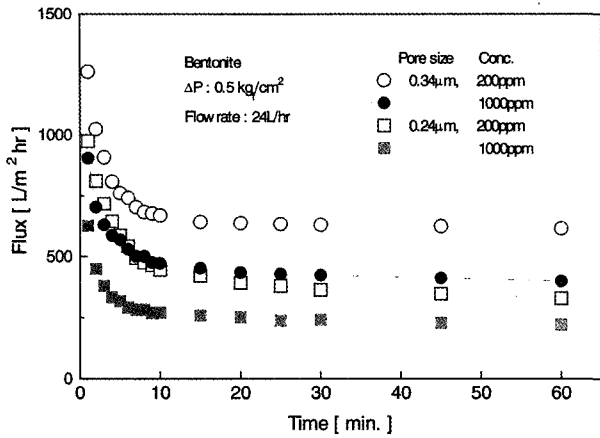


Fig. 8. Effect of membrane pore size on permeate flux decline.

압력이 높을 때보다 명확했고, 특히, 세공막힘에 의한 막오염이 완화되었다. 이와 같은 이유는 순환흐름속도가 저속인 경우에는 순환흐름에 의해 쓸려나가는 입자들의 양이 적어 케익층이 증가하므로 세공막힘을 일으킬 수 있는 작은 입자들이 케익층을 통과하여 막표면에 도달하는 시간이 길어지기 때문으로 해석할 수 있다. 그리고 운전압력이 낮은 경우에 순환흐름속도가 증가하면 막표면에 누적되는 양보다는 휩쓸려 나가는 입자가 많아 막표면에 누적되어 케익층을 형성하거나 세공막힘을 일으킬 수 있는 작은 입자들의 양이 감소하므로 때문인 것으로 해석할 수 있다[15].

4.4. 세공크기 및 농도의 영향

식자류 정밀여과 공정에서 분리막의 세공크기와 용액의 농도가 투과유속에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 평균 세공이 0.24 μm와 0.34 μm인 막의 투과유속 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 투과유속은 분리막의 세공 크기에 관계없이 운전초기에 급격히 감소하다가 점차 감소량이 줄어들어 운전시간 10분 후에는 준 정상상태에 도달하였다. 이와 같이 운전시간이 지남에 따라 투과유속이 점차 감소하는 것은 배제된 입자들에 의해 막오염이 점차 증가하는 것을 의미한다. 또한, 동일한 운전조건에서 세공의 크기가 큰 막의 투과유속이 컸으며, 콜로이드 용액의 농도가 200 ppm일 경우에 세공 크기가 0.34 μm인 막의 투과유속은 세공이 0.24 μm인 막보다 약 1.75배 큰 값을 보였고, 콜로이드 용액의 농도가 1000 ppm인 경우에는 약 1.83배 컸다. 그리고, 콜로이드 용액의 농도 1000 ppm에서 투과유속의 감소

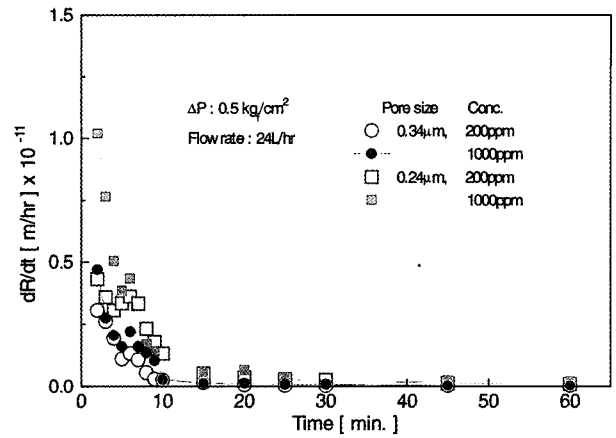


Fig. 9. dR/dt analysis with time for different membrane pore size.

는 농도가 200 ppm인 용액이 더 빨랐다. 콜로이드 용액의 농도가 높을수록 투과유속이 빨리 감소하는 이유는 용액의 단위부피 당 입자수가 많기 때문에 막표면으로 이동하는 입자의 양이 증가하여 투과저항인 케익층의 두께가 증가하기 때문이다. 또한, 계속하여 누적되는 입자들에 의한 하중압력이 케익층 하부구조를 보다 치밀하게 함으로써 투과유속을 감소시킨다. 그리고 막세공의 크기가 같을 때, 콜로이드 용액의 투과유속은 농도가 낮은 용액이 컸으며, 세공의 크기가 큰 0.34 μm 막에서는 약 1.40배, 세공의 크기가 작은 0.24 μm 막에서는 약 1.54배 컸다.

세공의 크기와 콜로이드 용액의 농도변화에 따라 투과유속을 감소시키는 막오염 형태를 알아보기 위하여 운전시간에 따른 dR/dt의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 투과유속의 감소원인인 막오염의 형태는 세공막힘과 케익에 의한 오염이 함께 나타난 혼합형태를 보였다. 세공의 크기에 따른 막오염의 크기는 세공의 크기가 큰 막이 작았고, 콜로이드용액의 농도에 따른 막오염의 크기는 용액의 농도 큰 경우에 컸다. 세공크기가 0.34 μm인 막의 막오염 형태는 콜로이드 용액의 농도에 무관하게 비슷한 양상을 보였지만 농도가 200 ppm인 용액의 경우에는 농도가 1000 ppm인 용액에 비하여 상대적으로 미약한 세공막힘 현상을 보였다. 세공 크기가 0.24 μm인 막에서는 서로 다른 형태를 나타냈다. 운전초기에는 농도에 관계없이 케익오염의 형태를 보였으나 용액의 농도가 200 ppm인 경우에는 세공막힘 현상이 길게 나타났다. 이와 같이 초기 세공막힘이 다소 완만하게 나타나는 이유는 막세공의 크기가 작아

세공이 클 때보다 막표면 케익저항이 증가하여 입자들이 막표면으로 이동하는 속도가 느리기 때문이다. 그러나, 콜로이드 용액의 농도가 1000 ppm인 경우에는 두 번의 짧은 세공막힘과 운전시간 10분 이후의 길고 완만한 세공막힘 현상을 나타내었으며, 이 역시 용액의 농도가 증가하여 케익층의 두께가 두꺼워져 일어나는 세공막힘 지연효과와 영향이라 사료된다.

5. 결론

정밀여과 폴리에틸렌 모세관 막을 사용하여 벤토나이트 미립자를 함유한 현탁액의 막오염에 따른 투과유속 감소특성 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 운전압력이 높을수록 초기 투과유속의 감소가 컸고, 정상상태에서 투과유속 비(J/J_1)는 운전압력이 2.0 kg_f/cm^2 일 때 약 38%, 1.0 kg_f/cm^2 일 때 약 40% 그리고 0.5 kg_f/cm^2 의 경우에 약 45%이었다. 막오염의 형태는 세공막힘과 케익여과의 혼합된 형태를 나타냈고, 운전초기에 운전압력이 높을수록 강한 케익오염의 발생하였으며, 운전시간 5분을 전후에서 세공막힘에 의한 오염이 나타났다. 운전압력이 0.5 kg_f/cm^2 의 경우에는 지속적으로 완만한 세공막힘이 발생한 반면 운전압력이 1.0, 2.0 kg_f/cm^2 일 때는 빠르고 명확한 세공막힘 현상이 나타났다. 운전압력이 0.5 kg_f/cm^2 일 때 회귀계수법에 의해 산출된 막오염은 완전세공막힘이 약 23.4%, 표준세공막힘이 14.6%, 케익오염이 약 62.0%이었다.

2) 순환흐름속도의 증가로 인해 투과유속은 증가하였고, 그 효과는 운전압력이 1.0 kg_f/cm^2 일 때가 운전압력 2.0 kg_f/cm^2 경우보다 컸으며, 정상상태에서 J_{121}/J_{241} 값은 운전압력이 1.0 kg_f/cm^2 인 경우가 2.0 kg_f/cm^2 인 경우보다 약 10% 정도 컸다. 흐름속도가 증가함에 따라 막오염은 감소하며, 케익여과 형태가 지배적이었다. 순환흐름속도의 증가가 막오염의 감소에 미치는 영향은 운전압력 1.0 kg_f/cm^2 일 때가 운전압력 2.0 kg_f/cm^2 때보다 컸으며, 특히 세공막힘에 의한 막오염의 감소는 더 컸다.

3) 세공크기가 0.34 μm 인 막의 투과유속은 세공의 크기가 0.24 μm 인 막보다 컸으며, 용액의 농도에 따른 투과유속은 농도가 낮은 용액이 컸으며, 세공의 크기가 큰 0.34 μm 막에서는 약 1.40배, 세공의 크기가 작은 0.24 μm 막에서는 약 1.54배 컸다. 세공크기가 0.34

μm 인 막의 막오염 형태는 유사하지만 농도가 200 ppm인 용액의 경우 1000 ppm인 용액에 비하여 상대적으로 미약한 세공막힘 현상을 보였고, 세공의 크기가 0.24 μm 인 막에서는 농도가 200 ppm인 경우에는 세공막힘 현상이 초기에 한번 나타났으나 1000 ppm인 경우에는 세공막힘 현상이 수회 나타났다.

감사

본 연구는 경일대학교 교내연구비지원에 의해 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

기호 설명

A	: membrane area [m^2]
J	: permeate flux [$\text{L}/\text{m}^2 \text{ hr}$]
J_0	: pure water flux [$\text{L}/\text{m}^2 \text{ hr}$]
J_1	: permeate flux at t=1 min. [$\text{L}/\text{m}^2 \text{ hr}$]
k	: constant in generalized model [-]
ΔP	: pressure difference [kg_f/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]

참고 문헌

1. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, Membrane Handbook, pp. 446~453, 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 microfiltration of mineral suspension, *J. Membrane Sci.*, **98**, 107 (1995).
 6. R. Jiratananon, D. Uttapap, and C. Tangamornsuksun, Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice, *J. Membrane Sci.*, **129**, 135 (1997).
 7. R. Jiratananon, D. Uttapap, and P. Sampranpiboon, Crossflow microfiltration of colloidal suspension with the presence of macromolecular, *J. Membrane Sci.*, **140**, 57 (1998).
 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. C. Gourgues, P. Aimar, and V. Sanchez, Ultrafiltration of bentonite suspension with hollow fiber membranes, *J. membrane Sci.*, **74**, 51 (1992).
 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 hydroxide 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, "테일러 와류 정밀여과에서 막오염의 실험실적 연구 및 모델링", *멤브레인*, **13**(2), 88-100 (2003).