

운전압력의 순환변화에 따른 알루미나 현탁액의 정밀여과 투과거동

남 석 태[†] · 한 명 진

경일대학교 디스플레이화학공학과
(2010년 12월 6일 접수, 2010년 12월 27일 수정, 2011년 1월 13일 채택)

Permeation Behavior of Microfiltration Membrane by Alumina Colloidal Suspension under a Cyclic Variation in TMP

Suk-Tae Nam[†] and Myeong-Jin Han

Department of Display and Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea
(Received December 6, 2010, Revised December 27, 2010, Accepted January 13, 2011)

요 약: 본 연구는 폴리에틸렌 정밀여과 막을 이용한 Al_2O_3 콜로이드 현탁액의 운전압력 순환변화에 따른 투과거동을 검토하였다. 운전압력의 순환은 0.49에서 1.96 bar까지 증가시키는 증압운전 후 다시 0.49 bar로 감소시키는 감압운전으로 행하였다. 연속적으로 운전압력을 순환변화 시킨 결과, 증압운전과 감압운전의 투과유속이 서로 다른 이력(hysteresis)을 나타냈다. 현탁액의 투과저항은 감압운전의 경우가 증압운전의 경우보다 컸으며, 투과저항 증가율도 컸다. 막오염 형태는 증압운전과 감압운전 모두 운전초기에 케이크오염이 강하게 나타났으며, 막오염의 크기는 감압운전의 오염이 증압운전의 오염보다 컸다.

Abstract: This study investigated the fouling behavior of Al_2O_3 colloids on polyethylene microfiltration membrane. To examine the effect of operation variation on fouling, operating pressure was increased from 0.49 to 1.96 bar along with time elapses and then was reduced to 0.49 bar reversely. A hysteresis behavior was observed in the membrane permeate flux over pressure, revealing different fluxes at the same pressure according to the pressure control type, increasing and decreasing. Permeate resistance and its rate of increase was higher in the decreasing pressure cycle than in the increasing pressure cycle. At the initial period of filtration, fouling mechanism for the both cycles was governed by the cake filtration. The degree of fouling was higher in the decreasing pressure cycle compared with in the increasing pressure cycle.

Keywords: membrane, microfiltration, colloidal suspension, cyclic, fouling

1. 서 론

막분리 여과공정은 간편한 공정조작과 분리정제능력이 우수한 분리기술로 수처리, 오염방지 전후처리, 중수도 처리, 반도체, 식음료, 의약품, 에너지 등 산업의 많은 분야에서 응용되고 있으나 막오염으로 인한 투과유속의 감소가 커 산업전반에 전천후로 사용하는 데 제약을 받고 있다[1].

막오염을 감소시키기 위해 오염물질이 막 표면에 부착되는 것을 방지하거나 부착된 오염물질을 제거하고,

오염층의 압밀화를 방지하여 투과유속을 향상시킨다. 막표면에 누적된 케이크층과 같은 가역적 오염은 회전원판 모듈 및 십자류와 테일러 와류 등 순환속도 및 흐름 형태를 변화시킴으로써 적절히 제어할 수 있다. 그러나 입자들이 막표면이나 세공 속에 흡착된 비가역 세공막힘 오염은 막재료 및 막모듈 선택과 막표면 개질, 막표면의 흐름형태 변화 그리고 역세척 등과 같은 운전조건을 함께 변화시켜야 효과적으로 감소시킬 수 있다[2-4].

Jiraratananon 등[5]은 십자류 정밀여과 공정에서 입자크기가 서로 다른 polyethylene glycol, dextran, 단백질 그리고 bentonite와 이들이 혼합된 현탁액의 투과유속 감소원인은 막표면에서의 농도분극과 막표면 및 세

[†]주저자(e-mail: stnam@kiu.ac.kr)

공 벽에 입자들이 침착, 누적되기 때문이며, 입자크기가 큰 bentonite 현탁액은 케익여과 모델에 의하여 지배되고, 작은 입자와 큰 입자가 함께 공존하면 작은 입자에 의한 세공막힘오염이 케익층과 함께 나타나 투과유속이 더 감소한다고 보고하였다. Bowen 등[6]은 단백질 용액의 정밀여과 공정에서 폴리카보네이트 막의 투과유속 감소는 케익층과 세공막힘이 동시 또는 연계적으로 발생하기 때문이고, 운전초기의 미세입자에 의한 세공막힘이 발생한 후 막표면에 케익층을 형성하기 때문이며, 막표면에서 전단응력을 증가시켜 막표면에 누적되는 단백질의 양을 감소시킴으로써 투과유속을 증가시킨 결과를 보고하였다. Madaeni 등[7]은 금을 함유한 묽은 라텍스 혼합 콜로이드 현탁액의 전량여과 공정에서 운전압력이 낮으면 투과유속이 서서히 감소하며, 투과저항도 낮고 배제율도 높았다. 이러한 현상은 세공이 작은 소수성인 막에서 pH가 증가함에 따라 투과유속은 증가하였으며, 막오염 기구는 운전초기의 세공막힘에 이어 케익층에 의하여 지배되고, 압력증가에 따른 케익층의 비저항 증가는 압력에 의한 케익층의 공극율이 감소하기 때문이라 보고하였다. 이 등[8,9]은 고도정수처리를 위한 세라믹 정밀여과 시스템에서 주기적인 역세척을 실시함으로써 막오염 저항을 감소시켜 비 투과유속을 증가시켰으며, 실시 시간이 길수록 농도분극 및 막오염이 효과적으로 억제되었음을 확인하였고, 빈도의 증가도 막오염 억제에 유리하다는 결과를 보고하였다. 또한 최 등[10]은 정밀여과용 관형막 내에 기공이 있는 배출봉을 삽입하여 배출봉의 기공을 통하여 처리수와 농축액을 배출시킴으로써 막표면에 오염증가를 방해하는 새로운 유효흐름을 발생시켜 막표면의 오염물질을 제거시킴으로써 투과유속을 향상시킨 결과를 보고하였다. Ould-Driss 등[11]은 운전압력, 현탁액 농도, 공급속도 등 운전조건의 순환변화가 정밀여과 폴리술폰 막에 형성된 CaCO_3 케익에 미치는 영향검토에서 막에 형성된 케익이 제거되지 않아 투과유속 이력현상이 나타났으며, 운전압력과 농도를 증가시키고 공급속도를 감소시켰을 때 투과유속은 케익층 증가와 농도분극에 의한 투과저항에 지배를 받고, 운전압력과 농도를 감소시켜도 현탁입자들이 막표면에 부착되어 있어 케익의 두께는 변하지 않으며, 공급속도를 증가시켜도 임계속도에 도달할 때까지는 케익의 두께는 변하지 않는다. 운전압력 순환변화 시 운전압력을 감소시켜도 투과유속이 선형적으로 감소하는 현상은 막오염층의 저항이

일정하기 때문이며, 이는 CaCO_3 케익층이 비가역적 고화상태로 유지되어 케익층의 두께와 구조가 변하지 않기 때문이라 했다.

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 Al_2O_3 현탁액의 정밀여과공정 중 운전조건에 따라 발생하는 투과저항과 막오염의 정성적인 특성을 살펴보기 위하여 Al_2O_3 현탁액의 폴리에틸렌 정밀여과공정에서 운전압력의 순환변화가 투과저항과 막오염 형태에 미치는 영향을 현탁액의 농도, 입자의 크기, 막의 세공 크기 등에 대해 검토하였다.

2. 이 론

2.1. 투과유속 및 투과저항

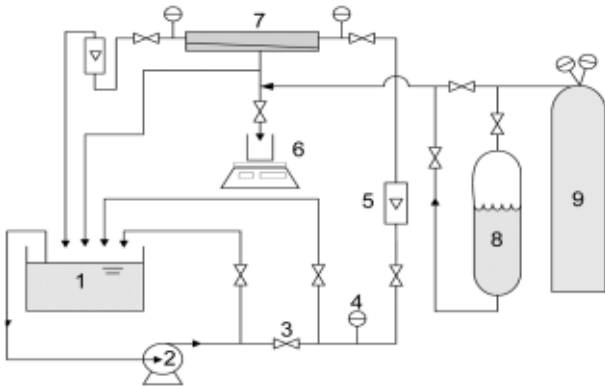
정밀여과공정에 대한 투과유속은 식 (1)과 같이 막 양쪽의 압력차와 총괄저항으로 표시되는 Darcy의 법칙으로 나타낼 수 있다. 압력차를 구동력으로 하는 여과공정에서 투과유속은 시간이 지남에 따라 감소하는 현상이 발생하며, 투과유속의 저하현상은 막표면의 세공이 현탁입자에 의해 막혀버리거나 또는 현탁입자가 막표면에 누적되어 케익층을 형성하는 등의 막오염이 발생하여 투과저항이 증가하기 때문이고, 투과유속을 감소시키는 투과저항(R)은 막저항(R_o)과 케익저항(R_c) 그리고 세공막힘저항(R_p)의 합으로 표현된다[5,6].

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

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

2.2. 정압여과모델

막오염 형태를 나타내는 Hermia[12]의 정압막힘여과(constant pressure blocking filtration)모델은 막 세공크기가 균일하다는 가정에서 유도되었으며, 세공막힘 형태와 케익여과 형태가 있다. 세공막힘은 입자크기와 막 세공의 크기가 같아 입자가 세공을 완전히 막아버리지



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

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

만 입자들끼리 중첩되지 않아 세공의 수가 감소되는 완전세공막힘(complete pore blocking)과 입자크기가 막 세공크기 보다 상당히 작아 입자들이 막 세공 속으로 침투하여 세공벽에 부착됨으로써 세공의 부피를 감소시키는 표준세공막힘(standard pore blocking) 그리고 입자크기가 막의 세공크기 보다 커서 이미 세공을 막고 있거나 표면에 존재하는 입자에 중첩되어 막표면에 케익을 형성하는 케익여과(cake filtration) 형태와 완전세공막힘과 케익여과의 중간형태인 중간세공막힘(intermediate pore blocking) 모델이 있다. Koltuniewicz 등 [3]은 Hermia의 정압여과모델을 십자류 여과공정에서 막오염 형태를 판별하기 위하여 운전시간에 따른 투과 유속의 일반식을 식 (3)과 같이 나타냈으며, 막오염의 유형별 투과거동을 나타내는 n 값은 완전세공막힘 $n = 2.0$, 표준세공막힘 $n = 1.5$, 중간세공막힘 $n = 1.0$, 그리고 케익여과의 경우에는 $n = 0$ 으로 표현된다.

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

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

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

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

투과유속 변화거동은 투과저항 R 과 투과저항의 시간 변화율 dR/dt 을 이용하여 해석하는 것이 매우 효과적이다. 투과유속변화에 의한 투과저항은 식 (4)로 표현되며, 투과유속을 감소시키는 막오염 형태의 변화과정은 식 (5)로 표현되는 투과저항의 시간변화율 dR/dt 와 운전시간 t 의 관계를 도출함으로써 파악할 수 있다. t 와 dR/dt 의 관계에서는 막오염의 형태가 단지 세공막힘에 의한 오염인지 또는 케익오염 인지를 판별할 수 있는 정성적이고 현상적인 기준을 제시할 뿐이지 정량적인 n 과 k 값을 제공하지 않으며, 본 연구에서는 막오염 형태의 정성적인 관점만을 검토한다. t 와 dR/dt 의 관계에서 기울기가 양(+)이면 세공막힘에 의하여 지배되고, 기울기가 음(-)이면 케익여과 모델에 의해 지배됨을 의미하고, 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.

3. 실험

3.1. 재료 및 장치

본 실험에서 현탁액 제조에 사용한 Al_2O_3 (日本輕金) 미립자의 크기는 각각 0.6 및 1.0 μm 이었다. 현탁액 제조 및 순수 투과유속 측정에 초순수 제조장치(Modu Pure, LBMPP 1002)로 처리한 18.2 $M\Omega/cm$ 의 초순수를 사용했다. 실험에서 사용한 정밀여과용 분리막은 세공의 평균크기가 0.24 및 0.34 μm 이고, 내경이 2.0 mm인 폴리에틸렌 모세관 막(PE Capillary, Asahi kasei)이었다. 투과성능을 측정하기 위한 실험장치는 Fig. 1 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 제어할 수 있는 가열과 냉각기능이 가능한 전열시스템을 설치하였다.

3.2. 실험방법

분리막 여과공정에서 현탁액의 공급형태는 순환흐름의 십자류 방식이었으며, 공급액의 유량과 운전압력은 막모듈의 앞뒤에 설치된 압력조절용 니들밸브와 우회밸브 그리고 유량계를 이용하여 조절하였으며, 운전압

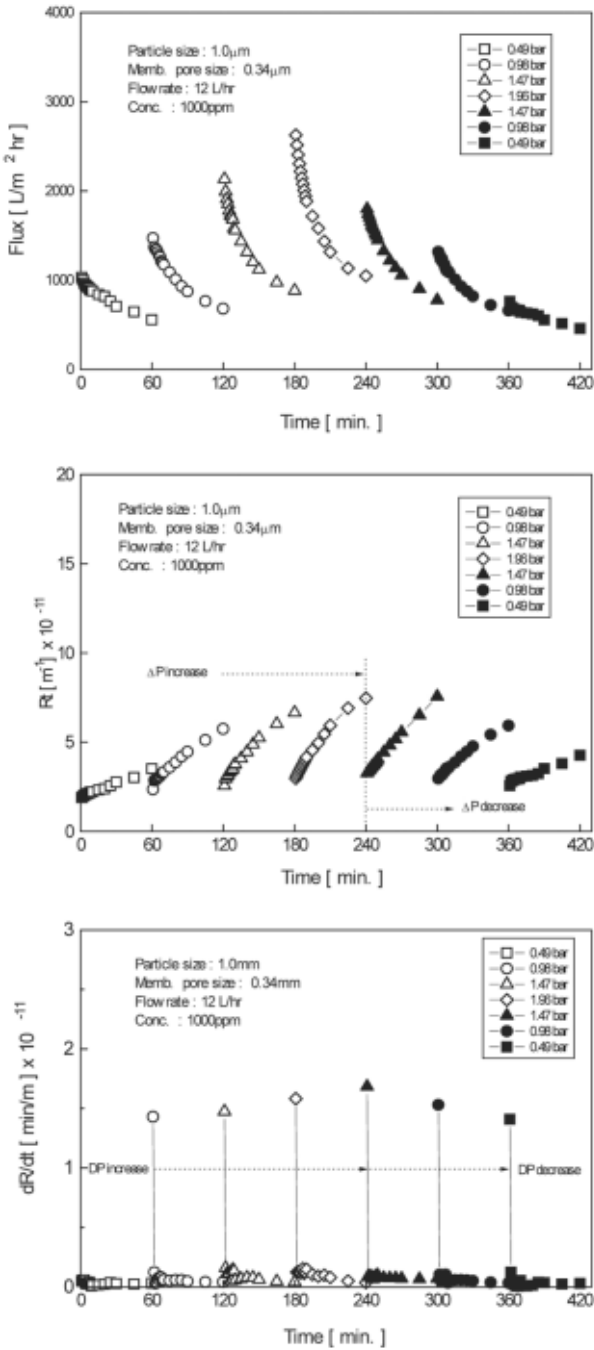


Fig. 2. Variation of the permeate flux, resistances and its derivatives with time for 1,000 ppm colloidal solution under the cyclic variation in TMP.

력은 0~1.96 bar, 공급액의 유량은 0~24 L/hr 범위에서 조절하여 실험하였다. 또한, 공급액의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 분리막을 투과하지 않고 지나온 배제액과 투과액을 모두 원료탱크로 되돌아가도록 순환

시켰다. 운전압력 순환실험은 운전압력을 0.49에서 1.96 bar까지 증가시킨 증압운전을 시행한 후 운전압력을 0.49 bar까지 감소시키는 감압운전을 연속적으로 실시하였으며, 운전압력 변화시 질소와 순수를 사용하여 역세압 0.69 bar에서 각각 5분씩 역세척을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 운전압력의 영향

운전압력의 순환변화에 따른 투과유속의 변화를 살펴보기 위하여 농도 1,000 ppm인 현탁액의 투과거동을 Fig. 2에 나타냈다. 운전압력 순환변화에 따른 투과유속은 운전압력이 증가하는 증압운전과 운전압력이 감소하는 감압운전 모두 운전압력이 높아질수록 컸으며, 운전압력이 높을수록 투과유속이 감소하는 속도가 빨랐다. 증압운전의 경우 운전압력 증가에 따른 투과유속의 증가는 직전 운전압력의 투과유속에 비하여 운전초기에 1.43~1.34배 증가한 반면 운전말기에 1.33~1.19배 증가하였다. 이에 비해 감압운전의 경우 운전압력이 감소할수록 운전초기에 직전 운전압력의 투과유속에 비하여 0.63~0.58배, 운전말기에 0.74~0.69배 감소하였다. 또한 동일 운전압력 하에서 증압운전에 대한 감압운전의 초기 투과유속은 운전압력 1.47 bar인 경우에는 0.84배이었고, 0.98 bar인 경우 0.89배, 그리고 0.49 bar에서 0.74배이었으며, 순환운전으로 인하여 투과유속이 감소하는 투과유속 이력현상을 보였다.

운전압력 순환변화에 따른 막오염의 척도인 투과저항은 증압운전의 경우 운전압력이 증가할수록 커졌고, 감압운전에서는 운전압력이 감소할수록 작아지는 경향을 보였다. 동일한 운전시간 동안 투과저항의 증가율은 운전시간이 지연됨에 따라 지속적으로 증가하였고, 운전압력이 높아질수록 더 급격히 증가하였다. 또한 동일 운전압력 하에서 투과저항의 평균 증가율은 증압운전과 감압운전의 값이 거의 같았다. 운전압력 증가에 따른 증압운전의 운전초기 투과저항은 직전 운전압력의 투과저항에 비하여 1.40~0.99배 증가한 반면 운전말기에는 1.63~1.12배 증가하였고, 감압운전의 경우 운전초기에 1.20~0.87배, 운전말기에 1.01~0.72배 증가하였다. 동일 운전압력 하에서 운전초기를 기준으로 투과저항은 증압운전의 경우 1.85~2.73배, 감압운전에서는 2.31~1.66배 증가하였다. 또한 동일한 운전압력에서 감압운전의 투과저항이 증압운전의 투과저항보다 컸으

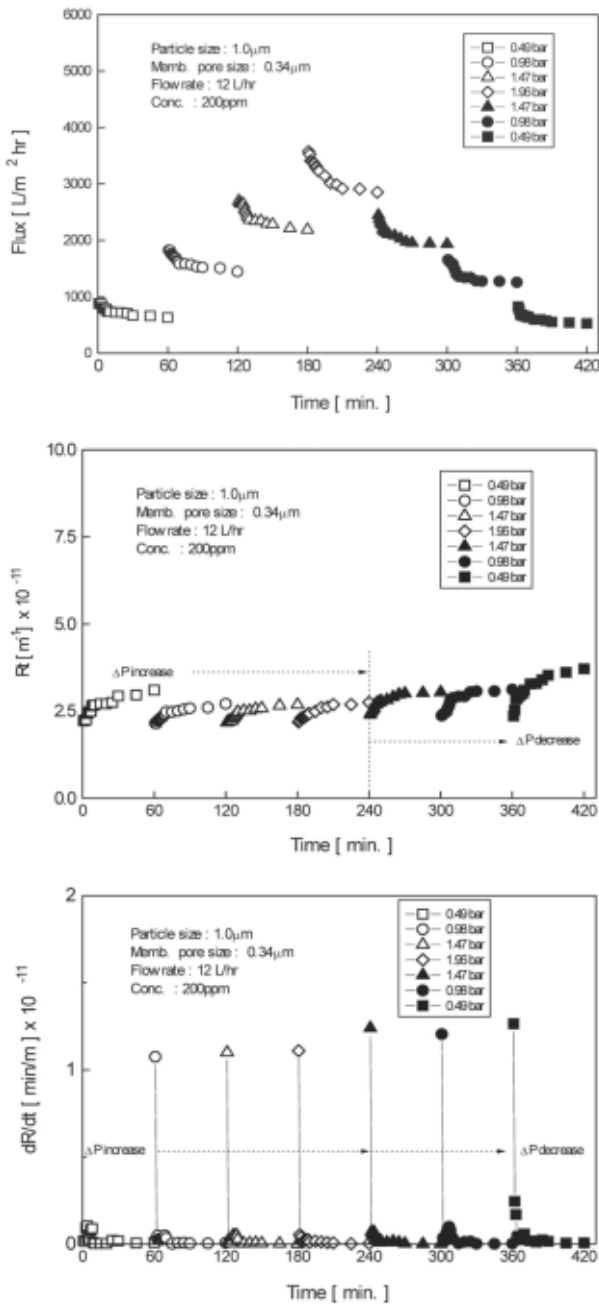


Fig. 3. Variation of the permeate flux, resistances and its derivatives with time for 200 ppm colloidal solution under the cyclic variation in TMP.

며, 운전압력 1.47 bar인 경우에 1.19배이었고, 0.98 bar인 경우 1.12배 그리고 0.49 bar에서 1.35배이었으며, 이는 투과유속의 지속적 감소함에 기인하고 투과저항을 증가시키는 막오염 크기나 형태가 변하는 것을 의미한다.

운전압력의 순환변화에 의한 막오염 형태는 운전시간에 따른 투과저항의 시간변화율 dR/dt 의 기울기가 음(-)의 값과 양(+)의 값이 함께 나타나 케익여과와 세공막힘에 의한 오염이 혼합된 형태임을 보였고, 기울기가 음(-)인 케익여과에 의한 오염이 지배적이었으며, 운전압력이 높은 경우 초기오염이 컸지만 이후에는 거의 비슷한 거동을 나타냈다. 증압운전의 경우 운전압력 증가에 따른 투과저항의 증가와 함께 케익오염이 증가하였고, 세공막힘오염은 운전압력 0.49 bar에서는 명확히 확인되지 않지만 0.98 bar 이상에서는 세공막힘오염이 상대적으로 크게 나타났다. 이는 운전압력 증가에 따른 막오염 층의 두께증가와 더불어 구조가 치밀해졌음을 의미한다. 또한 감압운전의 초기 케익오염은 증압운전의 케익오염 보다 컸고, 운전압력이 낮아질수록 선형적으로 감소하였으며, 세공막힘오염은 운전압력에 감소하여도 크기가 비슷하였다. 이는 감압운전에 따른 투과저항이 운전압력이 감소하여도 증압운전의 동일 운전압력에 비하여 투과저항이 큰 결과에 기인한다. 투과저항의 증가는 막오염의 증가를 의미하므로 증압운전에 의한 막오염 층의 두께와 치밀성 증가에 더하여 운전시간 지속에 따른 현탁입자의 누적과 입자누적에 의한 오염층 구조의 치밀도가 부가적으로 증가했기 때문으로 판단된다.

4.2. 농도의 영향

운전압력을 순환 변화시켰을 때 현탁액의 농도 200 ppm의 투과유속, 투과저항, 막오염 형태를 Fig. 3에 나타내었다. 운전압력 순환변화에 따른 투과유속은 증압운전과 감압운전 모두 운전압력이 높을수록 컸으며, 운전압력이 높을수록 투과유속 감소속도는 빨랐지만 현탁액의 농도 1,000 ppm일 때 보다는 완만했다. 증압운전의 운전압력 증가에 따른 투과유속 증가는 운전초기에 2.07~1.32배 증가한 반면 운전말기에는 2.29~1.30배 증가하였으나 투과유속의 증가율은 감소하였다. 반면 감압운전의 경우 운전압력이 감소할수록 운전초기에는 0.68~0.50배, 운전말기에는 0.68~0.42배 감소하였다. 또한 동일 운전압력 하에서 증압운전에 대한 감압운전의 투과유속은 운전압력 1.47 bar에서 평균 0.88배, 0.98 bar에서 평균 0.87배 그리고 0.49 bar에서 평균 0.84배이었다.

투과저항은 현탁액의 농도 1,000 ppm인 경우에 비하여 증압운전이나 감압운전 모두 작았으며, 운전압력을

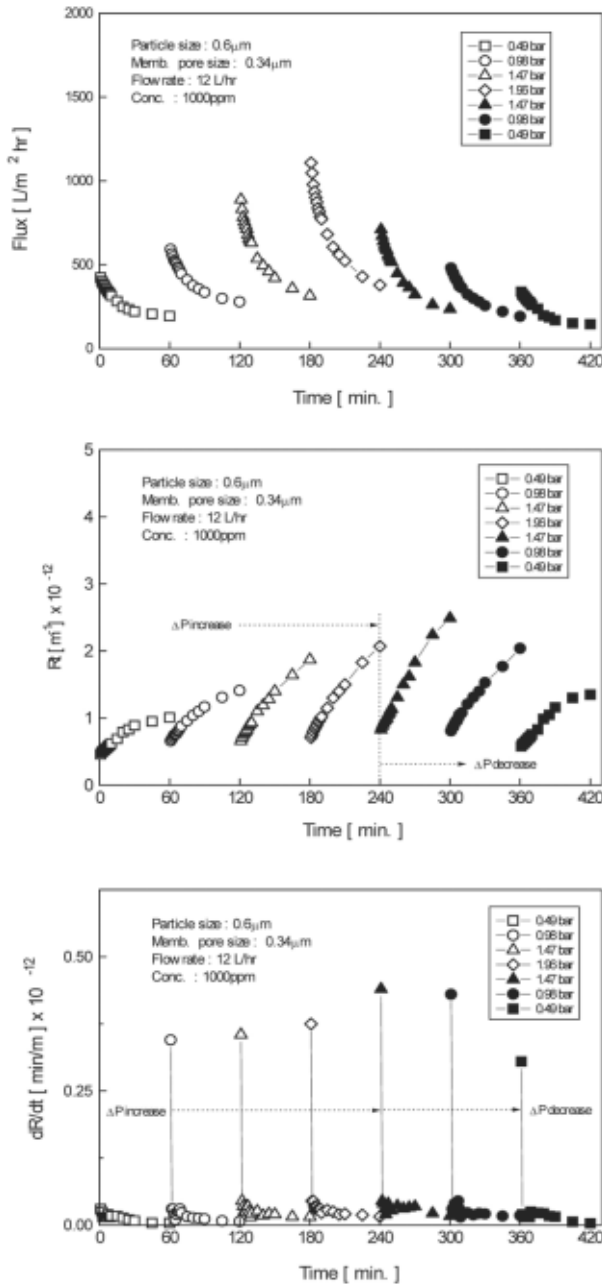


Fig. 4. Variation of the permeate flux, resistances and its derivatives with time for 0.6 μm Al_2O_3 particle under a cyclic variation in TMP.

변화시킨 초기에는 변화율이 컸으나 이후에는 완만하게 증가하는 준 정상상태를 나타냈다. 운전압력 순환변화에 따른 투과저항의 변화거동은 증압운전과 감압운전이 서로 달랐으며, 동일 운전압력 하에서 증압운전의 투과저항과 증가속도가 감압운전보다 작고 느렸다. 운전압력 증가에 따른 증압운전의 운전초기 투과저항은

직전 운전압력의 투과저항에 비하여 0.97~1.01배 증가한 반면 운전말기에 0.87~1.02배 증가하였고, 감압운전의 경우 운전초기에 1.10~1.0배, 운전말기에 1.11~1.19배 증가하였다. 동일 운전압력 하에서 운전초기를 기준으로 투과저항은 증압운전일 경우 1.39~1.26배 감소하였고, 감압운전에서는 1.27~1.57배 증가하였다. 또한 동일한 운전압력에서 증압운전에 대한 감압운전의 투과저항은 운전압력 1.47 bar인 경우에는 1.13배였고, 0.98 bar인 경우 1.15배 그리고 0.49 bar에서 1.20배 순서로 증가하였다.

막오염 형태는 케익오염과 세공막힘오염이 혼합된 형태이었으나 전체적으로 케익오염이 지배적이었다. 증압운전의 막오염 형태는 운전압력 0.49 bar에서 케익오염은 미약한 반면 운전압력이 높은 경우에는 케익오염이 급격히 증가하였지만 운전압력 차에 따른 케익오염은 비슷한 결과를 보였다. 운전압력을 증가시켜도 투과저항의 크기가 비슷한 것은 막오염의 크기는 크게 변하지 않지만 막오염 형태의 기여도가 다를 수 의미한다. 운전압력 0.49 bar에서는 운전초기 세공막힘오염이 상대적으로 크게 나타났을 뿐만 아니라 전체 오염에서 세공막힘오염이 크다는 것을 나타낸다.

또한 운전압력 0.49와 1.47 bar일 때의 세공막힘오염의 크기가 운전압력 0.98과 1.96 bar에서 보다 약간 크게 나타났으나 이후에는 유사한 거동을 보였다. 감압운전의 초기 케익오염이 증압운전의 케익오염 보다 모두 크게 나타났고, 운전압력 1.47과 0.98 bar일 때 각각 20%와 24% 증가하였지만 운전압력 0.49 bar에서는 케익오염이 12배 증가한 결과를 보였다. 감압운전에 따른 투과저항은 운전압력이 감소하여도 증가하는 결과를 나타냈으며, 이는 증압운전에 의한 막오염 층의 안정화에 이어 운전시간 지속에 따른 현탁입자의 누적량과 오염층이 치밀해졌기 때문으로 해석된다. 그리고 케익오염이 상대적으로 작은 경우에는 세공막힘에 의한 오염이 발생한 현상도 이를 뒷받침하며, 운전압력 0.98과 0.49 bar일 때 운전시간 4분에 처음 발생하였으며, 증압운전의 세공막힘오염보다 큰 결과를 보였다.

4.3. 입자크기의 영향

운전압력 순환변화시 현탁입자의 크기가 투과유속 감소에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 입자크기 0.6 μm 인 현탁액의 투과저항 경시변화를 Fig. 4에 도시하였다. 운전압력 순환변화에 따른 투과유속과 증가율은

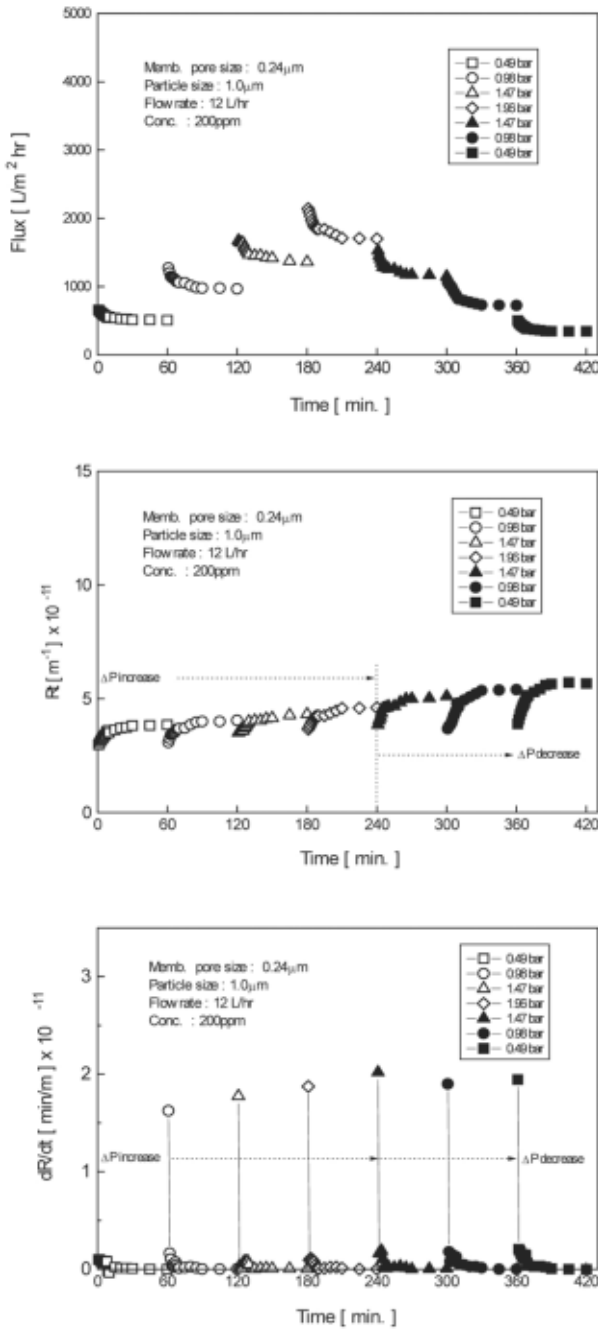


Fig. 5. Variation of the permeate flux, resistances and its derivatives with time for 0.24 μm membrane under the cyclic variation in TMP.

증압운전과 감압운전 모두 운전압력이 높을수록 크고 빨랐으며, 또한 변화거동은 입자크기가 1.0 μm 인 현탁액일 때와 유사했지만 감소율은 더 컸다. 증압운전의 운전압력 증가에 따른 투과유속 증가는 운전초기에 1.40~1.25배, 운전말기에 1.44~1.25배 증가하였고, 감압운

전의 경우에는 운전압력이 감소할수록 운전초기에 0.64~0.70배, 운전말기에 0.62~0.71배 감소하였다. 또한 동일 운전압력 하에서 증압운전에 대한 감압운전의 투과유속은 운전압력 1.47 bar에서 평균 0.75배, 0.98 bar에서 평균 0.69배 그리고 0.49 bar에서 평균 0.75배이었다.

운전압력 순환변화에 따른 투과저항은 입자크기가 1.0 μm 인 현탁액 보다 평균 2.55~3.01배까지 증가하였고, 증가율도 더 큰 결과를 나타냈다. 또한 동일한 운전압력 하에서 감압운전의 투과저항이 증압운전의 투과저항보다 더 컸고, 증가율도 더 크게 나타났다. 운전초기를 기준으로 증압운전의 투과저항은 2.19~2.82배, 감압운전에서는 3.01~2.34배 각각 증가하였는데 이는 투과유속의 감소가 감압운전에서 더 급격히 나타났음을 의미한다. 또한 동일한 운전압력에서 증압운전에 대한 감압운전의 투과저항은 운전압력 1.47 bar인 경우에는 1.33배이었고, 0.98 bar인 경우 1.45배 그리고 0.49 bar에서 1.34배이었다.

막오염 형태는 전체적으로 케익오염이 지배적이었으며, 증압운전의 막오염 형태는 미립자의 크기가 1.0 μm 일 때와 유사하지만 입자의 크기에 따른 투과저항과 막오염의 크기도 크게 나타났다. 증압운전의 경우 운전압력이 증가함에 따라 투과저항이 급격히 증가하는 경향을 보였으나 케익오염만 나타난 운전압력 0.49 bar를 제외하고는 완만한 케익오염의 증가와 함께 운전압력이 증가할 수록 세공막힘오염은 감소하였다. 감압운전의 투과저항 증가로 인한 감압운전의 초기 케익오염은 증압운전의 케익오염 보다 모두 크게 나타났으며, 운전압력 1.47과 0.98 bar일 때 각각 24.6%와 23.9% 증가하였지만 운전압력 0.49 bar에서는 케익오염이 10.2배 증가한 결과를 보였다. 운전압력 감소에 따른 케익오염은 운전압력 1.47과 0.98 bar일 때 비슷하지만 0.49 bar의 경우 감소하였고, 세공막힘오염은 운전압력 1.47과 0.98 bar일 때 운전시간 4분 전후 각각 1, 2번, 운전압력 0.49 bar인 경우 운전시간 10분까지 넓게 발생하여 증압운전의 세공막힘오염 보다 큰 결과를 보였다.

4.4. 세공크기의 영향

분리막의 세공크기가 투과저항에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 세공의 크기 0.24 μm 인 모세관 막에 대한 투과거동을 Fig. 5에 나타냈다. 투과유속은 증압운전과 감압운전 모두 운전압력이 높을수록 컸으며, 운전압

력이 높을수록 투과유속 감소속도가 빨랐으며, 세공크기 0.34 μm 인 막에 비해 약간 급격했다. 증압운전의 운전압력 증가에 따른 투과유속 증가는 운전초기에 1.93~1.28배 증가한 반면 운전말기에 1.90~1.25배 증가하였고, 감압운전의 운전압력 감소에 따라 운전초기에 0.71~0.47배, 운전말기에는 0.68~0.48배 감소하였다. 또한 동일 운전압력 하에서 증압운전에 대한 감압운전의 투과유속은 운전압력 1.47 bar에서 평균 0.85배, 0.98 bar에서 평균 0.75배 그리고 0.49 bar에서 평균 0.67배이었다.

막의 세공크기에 따른 투과저항은 앞서 살펴 본 세공크기 0.34 μm 인 막에 비해 세공크기 0.24 μm 인 막을 사용했을 경우가 더 컸으며, 운전초기의 투과저항을 기준으로 증압운전의 경우 1.34~1.61배 증가하였고, 감압운전에서는 1.61~1.67배 증가하였다. 그리고 동일한 운전압력 하에서 감압운전의 투과저항이 증압운전의 투과저항보다 더 컸고, 운전압력이 1.47 bar일 때 1.18배, 0.98 bar일 때 1.33배, 0.49 bar일 때 1.47배 순서로 운전압력이 낮을수록 증가하였다.

막오염 형태는 케익오염이 지배적이었으며, 세공크기가 0.34 μm 인 막에 비하여 케익오염이 더 강력하게 나타남과 더불어 세공막힘오염도 좀 더 활성화된 결과를 보였다. 증압운전의 투과저항 증가에 따른 막오염 형태는 케익오염의 증가와 함께 세공막힘오염은 약간 증가하였으나 감압운전의 경우 투과저항이 증가에 따른 케익오염은 감소하다 비슷한 크기를 보인 반면 세공막힘오염은 미약한 상태에서 증가한 형태를 보였는데 이는 오염층의 치밀도가 증가한 것으로 판단된다.

5. 결 론

정밀여과 폴리에틸렌 모세관 막의 운전압력의 순환변화에 따른 Al_2O_3 현탁액의 투과저항과 막오염의 변화거동에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 운전압력 순환변화에 따른 증압운전의 투과저항은 운전압력이 높을 때가 낮을 때 보다 더 컸으며, 동일한 운전시간 동안의 투과저항 운전시간이 지속됨에 따라 점차 증가하였고, 투과저항의 증가율은 서로 다른 비선형적인 형태를 보였다. 동일한 운전압력에서 감압운전의 투과저항이 증압운전의 투과저항보다 크게 나타나는 투과저항 이력현상을 보였으며, 운전압력에 의한 막오염 형태는 케익오염과 세공막힘오염이 혼합된 형

태를 보였으나 전체적으로 케익오염이 지배적이었다.

2) 운전압력 순환변화에 따른 농도 200 ppm인 현탁액의 투과저항은 운전시간 60분 이후 점진적으로 증가하고, 증압운전과 감압운전의 모두 케익오염이 지배적이었으며, 운전압력 증가에 따른 증압운전과 감압운전의 케익오염의 변화는 크지 않았다.

3) 입자크기 0.6 μm 인 현탁액의 운전압력 순환변화에 따른 투과저항은 입자크기 1.0 μm 인 현탁액 보다 평균 2.51~3.01배까지 증가하였다. 동일한 운전압력 하에서 감압운전의 투과저항이 증압운전의 투과저항 보다 컸고, 운전초기를 기준으로 증압운전 투과저항은 2.19~2.82배, 감압운전 투과저항은 3.01~2.34배 각각 증가하였으며, 감압운전의 세공막힘오염은 증압운전의 세공막힘오염보다 컸다.

4) 운전압력 순환변화에 따른 막의 세공크기 0.24 μm 인 막의 투과저항은 0.34 μm 인 막에 비하여 증압운전일 경우 1.34~1.61배 증가하였고, 감압운전에서는 1.61~1.67배 증가하였으며, 케익오염과 세공막힘오염이 세공크기가 0.34 μm 인 막보다 약간 큰 값을 보였다.

감 사

본 연구는 경일대학교 교내연구비지원에 의해 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

기호설명

A	membrane area [m^2]
J	permeate flux [$\text{L}/\text{m}^2 \text{hr}$]
J_0	pure water flux [$\text{L}/\text{m}^2 \text{hr}$]
ΔP	trans-membrane pressure [bar]
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 [hr]
μ	viscosity [$\text{pa} \cdot \text{s}$]

참 고 문 헌

1. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York

- (1992).
2. A. S. Jonsson, *et al.*, "Influence of the concentration of a low-molecular organic solute on the flux reduction of a polyethersulphone ultrafiltration membrane", *J. Membr. Sci.*, **135**, 117 (1997).
 3. 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).
 4. Y. K. Benkahla, *et al.*, "Cake growth mechanism in cross-flow microfiltration of mineral suspension", *J. Membr. Sci.*, **98**, 107 (1995).
 5. R. Jiraratananon, D. Uttapap, and C. Tangamornsuksun, "Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice", *J. Membr. Sci.*, **129**, 135 (1997).
 6. 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).
 7. S. S. Madaeni, "Ultrafiltration of very dilute colloidal mixtures", *Colloid & Surfaces A*, **131**, 109 (1998).
 8. H. C. Lee, J. H. Cho, and J. Y. Park, "Effect of water back flushing time and period in advanced water treatment system by ceramic microfiltration", *Membrane Journal*, **18(1)**, 26 (2008).
 9. H. C. Lee and J. Y. Park, "Advanced water treatment of high turbidity source by hybrid process of multi-channels ceramic microfiltration and activated carbon adsorption", *Membrane Journal*, **18(4)**, 325 (2008).
 10. J. G. Choi and K. Y. Chung, "Permeation characteristics of the microfiltration tubular module using the discharged rod", *Membrane Journal*, **19(4)**, 285 (2009).
 11. A. Ould-Dris, *et al.*, "Analysis of cake build-up and removal in cross-flow microfiltration of CaCO₃ suspensions under varying condition", *J. Membr. Sci.*, **175**, 267 (2000).
 12. J. Hermia, "Constant pressure blocking filtration laws - Application to power law non - Newtonian fluids", *Trans IChemE.*, **60**, 183 (1982).