

콜로이드 용액의 막여과에서 자연대류 불안정 흐름의 막오염 저감 효과 해석: 막힘여과 모델의 적용

김 예 지 · 염 경 호[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2019년 11월 25일 접수, 2019년 12월 12일 수정, 2019년 12월 16일 채택)

Analysis of Membrane Fouling Reduction by Natural Convection Instability Flow in Membrane Filtration of Colloidal Solution: Application of Blocking Filtration Model

Ye-Ji Kim and Kyung-Ho Youm[†]

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received November 25, 2019, Revised December 12, 2019, Accepted December 16, 2019)

요 약: 알루미나 콜로이드 용액의 막여과에서 막모듈의 중력에 대한 경사각 변화로 유발된 자연대류 불안정 흐름(natural convection instability flow, NCIF)의 콜로이드 물질의 막오염 제어 효과를 정압(constant-pressure) 막여과 시 플럭스 증가와 정투과량(constant-flux) 막여과 시 막차압 감소 정도로 측정하고, 플럭스 결과를 막힘여과 모델로 해석하였다. 막모듈의 경사각이 0°에서 180°로 커지면 NCIF 유발이 증가하여 막오염 제어 효과가 커져 2시간의 막여과에서 플럭스는 최대 2.8배까지 증가하고, 막차압은 최대 85%까지 감소하였다. 막힘여과 모델을 적용하여 NCIF의 유발에 따른 플럭스 결과를 해석하여 운전 시간 15분 이내에서는 중간막힘모델 그 이후에는 케이크여과모델로 평가하는 것이 타당하였다. 막모듈 경사각 180°에서 유발된 NCIF는 15분 이내의 운전 초기에는 중간막힘 오염을 52% 감소시키고, 그 이후의 운전 시간에서는 케이크층 오염을 93% 감소시켰다. 따라서 막모듈에 유발된 NCIF의 주된 막오염 제어기작은 막표면의 입자상 콜로이드 물질의 케이크층 형성을 억제시키는 것으로 평가하였다.

Abstract: The constant-pressure and constant-flux membrane filtration experiments of alumina colloidal solution are performed to investigate defouling effect of the natural convection instability flow (NCIF) induced in membrane module. The permeate flux at constant-pressure and the transmembrane pressure (TMP) at constant-flux experiments are measured by changes the inclined angle (0, 90 and 180°) of membrane module to the gravity, and flux results are analyzed by using the blocking filtration model. NCIF are more induced as the inclined angles increased from 0° to 180°, and the maximum induced NCIF at 180° angle enhances flux to 2.8 times and reduces TMP to 85% after two-hour operation. As a result of analyzing flux data by applying the blocking filtration model, it is more reasonable to analyze them by using the intermediate blocking model within 15-minute operation time and then thereafter times by using the cake filtration model. The induced NCIF at 180° angle reduces the intermediate blocking fouling at 52% in the early operation time of 15-minute and thereafter the cake layer fouling at 93%. The main membrane fouling control mechanism of NCIF induced in membrane module is evaluated as suppressing the formation of the cake layer of particulate colloidal materials on membrane surface.

Keywords: membrane fouling, fouling reduction, natural convection instability flow (NCIF), blocking filtration model, colloidal fouling

[†]Corresponding author(e-mail: khyoum@cbnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-1724-543X>)

Table 1. Flux Decline Equations of the Four Blocking Filtration Models[8,9]

Blocking filtration model	Equation ^{***}	Regression equation ^{***}
Complete blocking	$j = \exp(-\alpha_b t)$	$-\ln(j) = \alpha_b t$
Standard blocking	$j = (1 + 2\alpha_p t)^{-2}$	$j^{-\frac{1}{2}} = 1 + 2\alpha_p t$
Intermediate blocking	$j = (1 + 2\alpha_i t)^{-1}$	$j^{-1} = 1 + 2\alpha_i t$
Cake filtration	$j = (1 + 2\alpha_c t)^{-\frac{1}{2}}$	$j^{-2} = 1 + 2\alpha_c t$

* Fouling rate constants (α_b , α_p , α_i , α_c) have the unit of min^{-1} .

** $j = \frac{J}{J_0}$, here J_0 is a initial permeate flux

1. 서 론

1960년 Loeb와 Sourirajan이 셀룰로오스아세테이트를 분리막 소재로 사용하여 선택성과 막투과량(플럭스)을 크게 향상시킨 고분자 막의 제조법을 발표한 이후 분리막의 실제적 활용이 가능하게 되어, 현재 막분리법 정수 및 폐수처리와 해수담수화 등 수처리와 기체분리 분야에서 핵심적으로 사용되는 분리기술로 발전하였다[1,2].

막분리법의 실제 활용에 있어 최대의 문제점은 막오염의 발생으로 인한 플럭스의 급격한 감소와 더불어 막의 분리능이 크게 감소하게 된다는 점이다. 따라서 막오염 발생 인자의 규명을 통해 효과적으로 막오염 발생을 제어시키는 방법의 개발은 막분리법의 태동 이래로 중요한 연구 주제이다[3].

막오염 발생에 대한 이론적 해석법인 막힘여과 모델(blocking filtration model)은 막에 의해 배제된 용질에 의해 막 세공의 막힘이 점차 증가함에 따라 막오염 형성이 더욱 진행되어 플럭스가 감소하게 된다는 원리에 기초하여 정립된 모델이다. 막힘여과 모델은 1936년 Hermans와 Bredee[4]에 의해 처음으로 제안되었고, Grace[5]와 Hermia[6]에 의해 이론적 체계가 완성되었다. 막힘여과 모델은 용질에 의한 막 세공의 막힘 유형에 따라 완전막힘모델, 표준막힘모델, 중간막힘모델 및 케이크여과모델의 네 가지로 다시 구분된다. 막힘여과 모델의 핵심적 내용은 본 저자들의 선행 논문에서 상세히 기술되어 있으며[7], 네 가지 막힘여과 모델에 대한 운전 시간 t 대 무차원 플럭스 $j(=J/J_0)$ 와의 관계식과 선형 회귀식을 Table 1에 나타내었다[8,9].

막오염 발생의 평가에 막힘여과 모델을 적용한 대표적인 연구는 다음과 같다. Chung 등[10]은 PVDF 정밀

여과 막에 의한 질산유 에멀전의 막여과에서 막오염 발생 기작(mechanism)은 운전 압력이 임계압력 이하인 경우에는 케이크여과모델이 지배하고, 임계압력 이상인 경우에는 표준막힘모델이 지배하는 것으로 평가하였고, Sondhi 등[9]은 알루미늄 세라믹 정밀여과 막에 의한 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 현탁액의 막여과에서 막오염 발생은 완전막힘, 표준막힘, 케이크여과의 세 가지 모델의 막오염 기작이 동시에 일어나 막오염이 발생한다고 하였다. 또한 Mondal과 De[11]는 여러 용액을 대상으로 한 한외여과와 정밀여과에서 막오염 발생은 조작 초기에는 중간막힘모델이 그 이후에는 케이크여과모델이 지배하는 것으로 해석하였고, Charfi 등[12]은 가압식 막여과 수처리에서 수리학적 세정에서 막오염 제거를 막힘여과 모델로 평가하여 막오염은 케이크층 형성이 주된 기작인 것으로 해석하였다.

막오염 발생을 제어하는 효과적인 방법의 하나는 막모듈 내 유체의 흐름에 불안정성(fluid instability)을 유발시키는 것이다. 막모듈 내 유체 흐름에 불안정성을 유발시켜 막오염 발생을 감소시킨 대표적인 연구로는 Taylor vortex 또는 Dean vortex 흐름 유발법이 있다[13-15]. 특히 본 연구팀은 막모듈의 중력에 대한 위치 변화를 통해 막모듈 내에 자연대류 불안정 흐름(natural convection instability flow, NCIF)을 유발시켜 막오염 발생을 제어하는 방법에 대한 연구를 계속해서 수행하여 왔다[7,16-19].

막모듈에의 NCIF 유발은 막표면에 형성된 농도분극층에서의 용액의 밀도차를 이용하여 막모듈의 중력에 대한 방향을 변화시켜 밀도가 높은 용액을 밀도가 낮은 용액 위에 위치시키는 밀도역전(density inversion)을 통해 쉽게 유발시킬 수 있다. Fig. 1(A)에 나타난 것과 같이 통상의 막모듈에서는 일반적으로 막이 중력의 방향

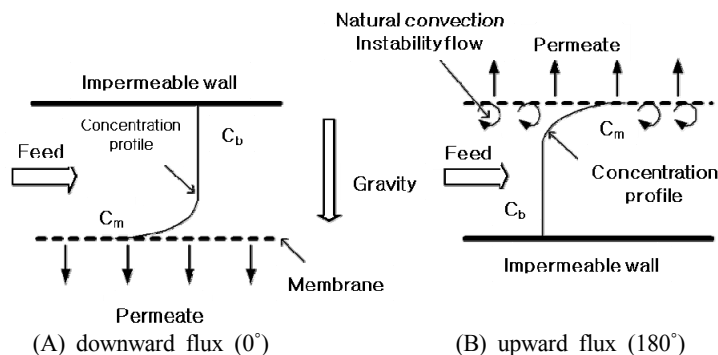


Fig. 1. Schematic diagram for the occurrence of natural convection instability flow by changing the inclined angles of membrane module.

으로 위치하며, 따라서 막투과 액은 하향(downward)으로 투과되고 농도분극 때문에 벌크(bulk)용액으로부터 막표면 방향으로 용액의 농도가 높아지므로 밀도역전이 없다. 그러나 Fig. 1(B)에서와 같이 막모듈을 180° 회전시켜 막의 위치를 중력의 반대방향으로 향하게 하면 막투과 액은 상향(upward)으로 투과되고 막모듈 내에서 농도가 높은 막표면 용액이 농도가 낮은 벌크(bulk)용액 위에 위치하는 밀도역전이 일어나 이로 인해 NCIF가 유발된다. 유발된 NCIF는 막 표면으로부터 벌크용액 방향으로의 용질 이동을 촉진시키므로 막표면과 세공에서의 막오염 발생을 억제시키게 된다.

본 저자들은 앞서의 논문에서 BSA 단백질 용액의 막여과에서 막모듈의 중력에 대한 경사각(inclined angle, 0~180°) 변화에 따라 유발된 NCIF의 막오염 제어기작(control mechanism)을 네 가지 막힘여과 모델로 해석한 결과, 막여과 운전시간 15분 이내에서는 중간막힘모델 그 이후에는 케이크여과모델로 해석하는 것이 타당함을 제시하였다[7]. 본 논문은 선행 논문의 후속 연구로서 분리대상 물질로 단백질 대신 알루미늄 콜로이드 용액을 대상으로 정압(constant-pressure) 및 정투과량(constant-flux) 막여과 실험을 수행하여 막모듈의 중력에 대한 경사각(0, 90 및 180°) 변화에 따라 유발된 NCIF의 막오염 발생의 저감으로 인한 플럭스의 증가 및 막차압(transmembrane pressure, TMP) 감소를 측정하고, 유발된 NCIF의 플럭스 증가 효과를 네 가지 막힘여과 모델로 해석하여 NCIF의 입자상 콜로이드 물질의 막오염 제어기작을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

막여과 실험에 사용된 막으로는 polyethersulfone (PES) 재료의 상용 평판막인 분획분자량(MWCO)이 10,000 Dalton인 Biomax PBGC (Merck Millipore Co., USA) 막을 사용하였다. 분리대상인 콜로이드 입자상 물질로는 평균 입경이 15 nm인 구형의 Al₂O₃를 pH 4의 질산 용액에 20.5 wt% 농도로 분산시킨 알루미늄 콜로이드 (Aluminasol AS-520, Nissan Chemical Co., Japan)를 1 g/L의 농도로 희석시켜 막여과 실험에 사용하였다. 막투과액 중의 알루미늄 농도를 UV 분광광도계(Lambda 35, PerkinElmer Co., USA)를 사용하여 파장 200 nm에서의 흡광도 측정을 통해 정량하여 알루미늄 배제도(rejection)를 계산한 결과 99% 이상으로 Biomax PBGC 막에 의해 콜로이드 용액 중의 알루미늄 입자가 완전히 배제됨을 확인하였다.

막여과 실험장치의 구성도를 Fig. 2에 나타내었다. 막여과 시스템 전체의 압력은 압축 질소를 사용하여 조절하였으며, 막모듈의 경사각을 쉽게 변화시킬 수 있도록 스테인레스 스틸 재료의 경사판(angled plate)을 제작하여 이 판 위에 내용적 130 mL, 유효 막면적 15.2 cm²인 전량여과(dead-end filtration) 막모듈(Merck Millipore Co., USA)을 고정시킨 후 경사판을 회전시켜 중력에 대한 막모듈의 위치(경사각) 변화가 가능하도록 하였다. 막모듈의 경사각에 대한 정의를 Fig. 3에 나타내었으며, 경사각 0°일 때는 막투과 액이 중력방향으로 투과하고, 90°일 때는 측면으로 투과되며, 180°일 때는 중력 반대방향으로 투과한다.

정압 막여과 실험에서 운전시간에 따른 플럭스 변화

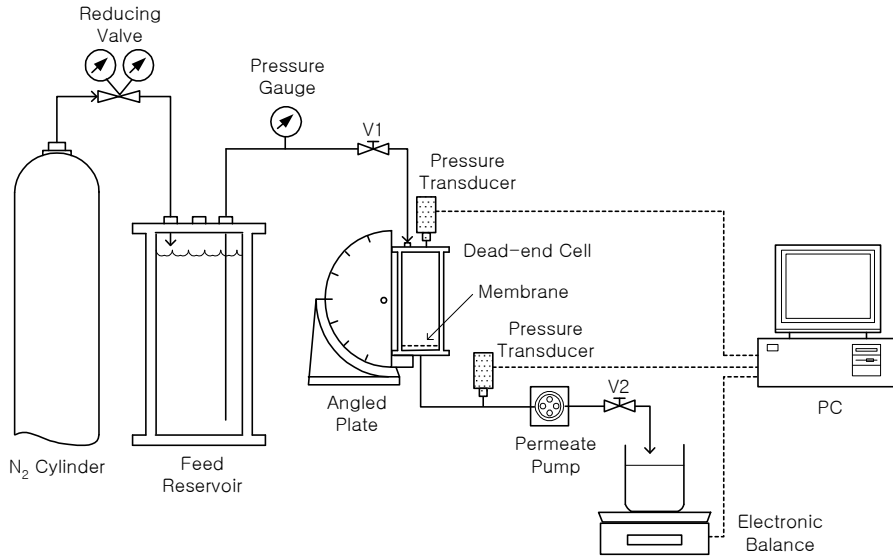


Fig. 2. Experimental system setup for the membrane filtration of colloidal alumina solution.

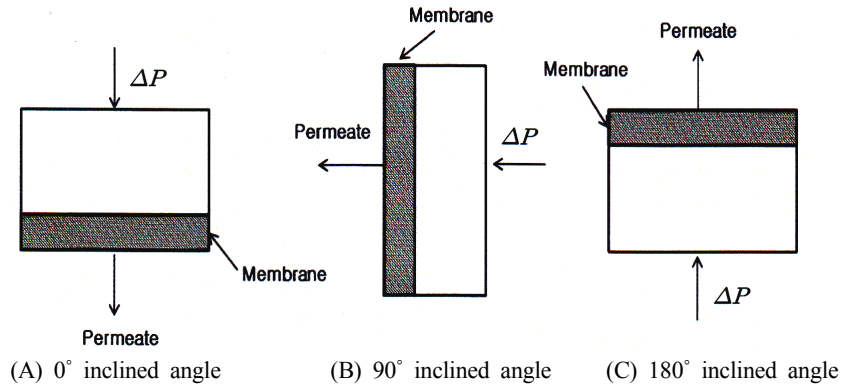


Fig. 3. Definition for the inclined angles of membrane module.

는 2분 간격으로 투과액량을 전자저울(FX-3000, AND Co., Japan)로 측정하여 계산하였다. 정투과량 막여과 실험에서 연동펌프(peristaltic pump, Minipuls 3, Gilson Co., France)를 사용하여 투과량(플러스)을 일정하게 유지시킨 후 운전시간에 따른 막차압 변화를 막모듈의 용액 도입부와 투과부에 설치된 압력전달계(pressure transducer, CB-1020, Labom Co., Germany)를 사용하여 측정하였다. 도입액의 온도는 내용적 약 5 L인 용액 저장조를 항온조 내에 설치하여 항상 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

2.2. 실험방법

알루미나 콜로이드 용액의 막여과에서 막모듈의 중력에 대한 경사각 변화에 따라 유발된 NCIF의 막오염 발생 저감 효과는 정압 및 정투과량의 두 가지 막여과 실험

을 통해 운전시간에 따른 플럭스 증가 또는 막차압 감소 정도를 측정하여 평가하였다.

정압 막여과 실험은 용액 저장조에 알루미나 콜로이드 용액을 넣은 후 시스템 전체의 압력을 압축질소를 사용하여 항상 일정하게 유지된 상태에서 수행하였다. 막모듈 내에 NCIF의 유발에 따른 플럭스 증감을 즉각적으로 확인하기 위해 막차압 100 kPa, 콜로이드 농도 1 g/L의 조건에서 막모듈의 중력에 대한 위치(경사각)를 매 30분 간격으로 $0^\circ \rightarrow 90^\circ \rightarrow 180^\circ \rightarrow 0^\circ$ 로 변화시키면서 플럭스 변화를 측정하였다. 또한 막모듈의 경사각을 0, 90 및 180° 로 일정하게 고정시킨 상태에서 2시간 동안 막여과 실험을 실시하여 플럭스 변화를 측정하였다. 플럭스는 2분 간격으로 PC에 연결된 전자저울로 막투과액의 질량을 측정하고 이를 투과액 부피로 환산한 후

유효 막면적으로 나누어 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{Permeate flux (L/m}^2 \cdot \text{h, LMH)} = \frac{Q}{A\Delta t} \quad (1)$$

여기서 Q 는 막투과 액량(L), A 는 유효 막면적(m^2), Δt 는 시간 간격(h)이다.

정투과량 막여과 실험은 압축질소를 사용하여 막모듈 용액 도입부의 압력(upstream pressure)을 50 kPa로 일정하게 유지시킨 후 투과부에 설치된 연동펌프를 가동시켜 $17.5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 의 정투과량 조건에서 막모듈에 유발된 NCIF가 막차압 변화에 미치는 효과를 측정하기 위해 콜로이드 농도 1 g/L의 조건에서 막모듈의 중력에 대한 위치(경사각)를 0, 90 및 180°로 일정하게 유지한 상태에서 각 경사각에 대해 2시간 동안 막차압 변화를 2분 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막모듈 경사각에 따른 정압 막여과 실험

정압 막여과 실험에서 막모듈에 NCIF의 유발 정도에 따른 플럭스 증감 효과를 즉각적으로 확인하기 위해 100 kPa의 일정한 막차압을 유지한 상태에서 막모듈의 경사각을 실험 시작 초기 0°에서 30분 간격으로 0° → 90° → 180° → 0°로 변화시키면서 측정한 플럭스 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 막여과 실험 시작 초기 막모듈의 경사각을 0°로 유지시킨 30분 동안에는 막오염이 급격하게 형성되어 플럭스가 크게 감소하나, 이후 30분 동안에는 경사각을 90°로 그 다음 30분 동안에는 180°로 변화시키면 플럭스가 증가하며 플럭스 증가는 90°에서보다 180°에서 더 크게 나타났다. 이는 막모듈의 경사각이 0° → 90° → 180°로 증가함에 따라 막표면 근방에서의 밀도역전이 더 커져 NCIF 유발 강도가 증가하며, 유발된 NCIF가 막표면에 형성된 알루미늄 오염층을 벌크 용액 쪽으로 역수송(back transport)시켜 막오염을 감소시키기 때문이다[16,20]. 특히 Fig. 4에서 주목할 것은 마지막 30분 동안(90분에서 120분까지)의 결과로서 경사각을 180°에서 0°로 바뀌면 플럭스가 급속하게 감소하였는데, 이는 180° 경사각에서 가장 크게 유발하였던 NCIF가 경사각이 0°로 바뀌면서 급격하게 소멸되어 막오염이 다시 빠르게 형성되기 때문이다.

막모듈 경사각 변화로 유발된 NCIF에 의한 플럭스 증

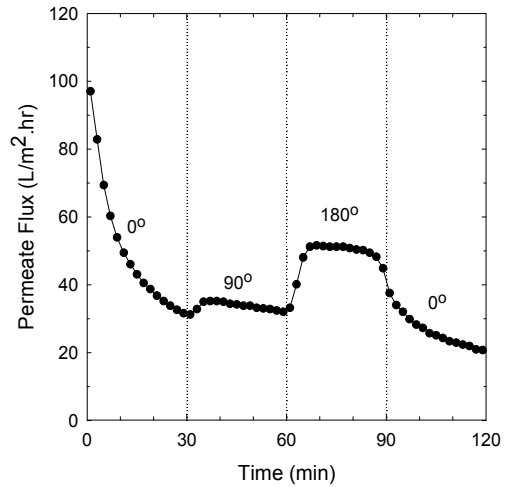


Fig. 4. Flux-time trends for the constant-pressure membrane filtration of colloidal alumina solution during successive change of the inclined angles of membrane module (TMP = 100 kPa, alumina concentration = 1 g/L).

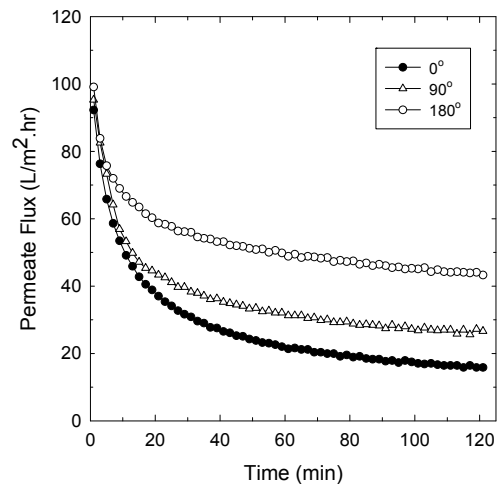


Fig. 5. Flux-time trends for the constant-pressure membrane filtration of colloidal alumina solution at different inclined angles of membrane module (TMP = 100 kPa, alumina concentration = 1 g/L).

가 정도를 정량적으로 평가하기 위해 막차압을 100 kPa로 일정하게 유지시킨 상태에서 농도 1 g/L의 알루미늄 콜로이드 용액을 대상으로 0, 90, 180°의 경사각에 대해 2시간 동안 막여과 실험을 수행하여 측정한 플럭스 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과 막모듈 경사각이 0°에서 90 및 180°로 증가하면 NCIF 유발 강도가 더 커져 플럭스 증가가 크게 나타나며, 180°에서의 플럭스 증가가 가장 컸다. Fig. 5의 결과로부터 플럭스 향상성

Table 2. Flux Enhancements at Any Operating Time for the Constant-pressure Membrane Filtration of Colloidal Alumina Solution (TMP = 100 kPa, alumina concentration = 1 g/L)

Time (min)	Inclined angle	
	90°	180°
20	1.15	1.55
40	1.36	2.06
60	1.46	2.26
80	1.50	2.42
100	1.56	2.59
120	1.72	2.78

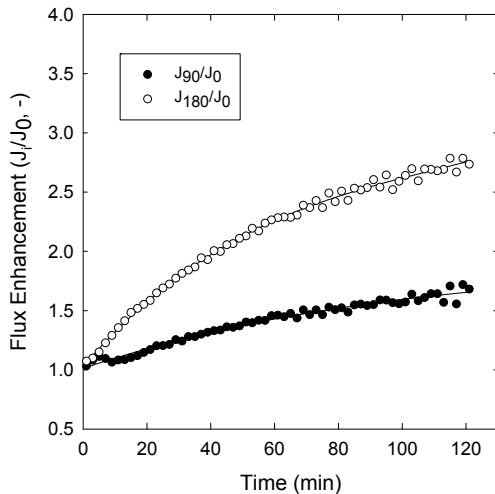


Fig. 6. Flux enhancement-time trends for the constant-pressure membrane filtration of colloidal alumina solution at 90 and 180° inclined angles of membrane module (TMP = 100 kPa, alumina concentration = 1 g/L).

(flux enhancement)을 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 이때 플럭스 향상성은 특정 운전시간에서 경사각 90과 180°에서의 플럭스 J_i 를 경사각 0°에서의 플럭스 J_0 로 나눈 값(J_i/J_0)이다. 이 결과 막모듈의 경사각이 0°에서 90과 180°로 증가하면 NCIF 유발에 따른 플럭스 향상성은 Table 2에 나타난 것과 같이 1 이상의 값으로서 운전시간이 증가하면 증가하며, 특히 NCIF가 가장 크게 유발된 경사각 180°에서 2시간 경과 후의 플럭스는 NCIF 유발이 없는 0°에서의 플럭스에 비해 최대 약 2.8배까지 증가하였다.

위의 결과로부터 단지 막모듈의 중력에 대한 위치(경

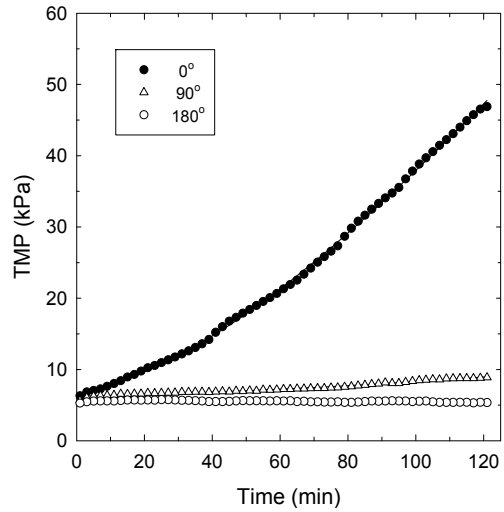


Fig. 7. TMP-time trends for the constant-flux membrane filtration of colloidal alumina solution at different inclined angles of membrane module (flux = 17.5 L/m² · h, upstream pressure = 50 kPa, alumina concentration = 1 g/L).

사각)을 변화시키는 매우 단순한 조작을 통해 막모듈 내에 NCIF를 유발시킬 수 있으며, 이렇게 유발된 NCIF는 막표면에 형성된 알루미늄 오염층을 벌크 용액 방향으로 역수송시킴으로 막오염 형성을 제어하여 플럭스 증가 효과를 나타내었다.

3.2. 막모듈 경사각에 따른 정투과량 막여과 실험

막투과 플럭스를 17.5 L/m² · h로 일정하게 유지한 정투과량 조건에서 막모듈에의 NCIF 유발이 막차압 변화에 미치는 영향을 측정하기 위해 콜로이드 농도 1 g/L의 조건에서 막모듈의 중력에 대한 위치(경사각)를 0, 90 및 180°로 일정하게 유지한 상태에서 각 경사각에 대해 막차압 변화를 2분 간격으로 2시간 동안 측정하여, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 막모듈 도입부의 압력(upstream pressure)은 압축 질소를 사용하여 항상 50 kPa가 유지되도록 조절하였다.

이 결과 막모듈의 경사각이 0°일 때는 운전시간에 따라 막차압이 급격하게 증가하여 초기 5 kPa에서 2시간 운전 후 최종 45 kPa에 달하였으나, 경사각 90°에서는 초기 5 kPa에서 최종 9 kPa로 막차압의 증가가 매우 낮았으며, 경사각 180°에서는 막차압의 증가가 거의 없었다. 이는 경사각 0°에서는 막모듈 내에 NCIF가 유발되지 않아 알루미늄 입자에 의한 막오염 형성이 빠르게 진행되어 막차압이 급격하게 증가하나, 90과 180°의 경

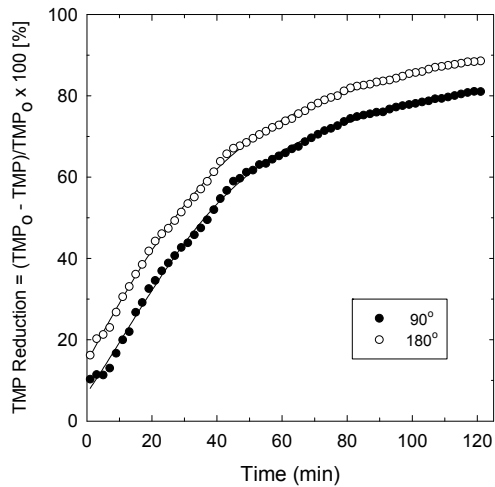


Fig. 8. TMP reduction-time trends for the constant-flux membrane filtration of colloidal alumina solution at 90 and 180° inclined angles of membrane module (flux = 17.5 L/m² · h, upstream pressure = 50 kPa, alumina concentration = 1 g/L).

사각에서는 막모듈에 유발된 NCIF가 막오염 형성을 저감시켰기 때문이다. Fig. 7의 결과로부터 막차압 저감율(TMP reduction)을 계산하여 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 막차압 저감율은 특정 운전시간에서의 경사각 90과 180°에서의 막차압(TMP)을 경사각 0°에서의 막차압(TMP₀)로 나눈 값 $[(TMP_0 - TMP) / TMP_0]$ 으로 정의하였다. 이 결과 막모듈의 경사각이 0°에서 90과 180°로 증가하면 NCIF 유발에 따라 막차압 저감율은 운전시간이 증가하면 계속해서 증가하였으며, 2시간 경과 후의 막차압 저감율은 경사각 90°의 경우 약 80%, 180°의 경우 약 85%이었다.

3.3. 막힘여과 모델에 의한 막오염 저감 해석

막모듈 경사각이 각각 0, 90, 180°일 때 알루미늄 입자의 농도가 1 g/L인 콜로이드 용액을 대상으로 2시간 동안 정압(막차압 100 kPa) 막여과 실험을 수행하여 얻은 Fig. 5에 나타난 플럭스 측정 결과를 Table 1의 네 가지 막힘여과 모델의 회귀식에 적용시킨 결과를 회귀계수(regression coefficient) R^2 값과 함께 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9의 각각의 그림에 나타난 직선은 네 가지 막힘여과 모델의 회귀식으로서 플럭스 측정 결과와는 몇가지 경우를 제외하고는 대부분이 회귀계수 R^2 값이 대부분 0.7 이하로 낮아 모델식과의 유의성이 없었다. 다만 경사각 0°인 경우의 플럭스 값만이 케이크여

과모델의 회귀식과는 회귀계수 $R^2 \approx 1$ 로 잘 일치하였다. 이 결과로부터 막모듈의 경사각 변화에 따라 측정된 플럭스 값은 막힘여과의 네 가지 모델 중 어느 하나의 모델만을 적용한 해석이 불가능하였다.

이에 본 연구에서는 경사각 변화에 따라 막모듈에 유발된 NCIF의 콜로이드 입자상 물질의 막오염 형성 제어기작을 명확하게 규명하고자 Mondal과 De[11]가 제시한 운전 초기에는 중간막힘모델이 그 이후에는 케이크여과모델이 막오염 형성을 지배한다는 해석법을 본 연구의 운전 시간에 따른 콜로이드 용액의 플럭스 측정 결과에 적용하고, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과 15분 이내 운전 초기 영역의 플럭스 값은 Fig. 10(A)에 나타난 것과 같이 중간막힘모델의 회귀식과 회귀계수 0.90 이상으로 일치하였고, 15분 이후 운전 시간 영역의 플럭스 값은 Fig. 10(B)에 나타난 것과 같이 케이크여과모델의 회귀식과 회귀계수 0.97 이상으로 잘 일치하였다.

막모듈의 경사각 변화에 따라 측정된 플럭스 실험값을 운전 초기에는 중간막힘모델, 그 이후에는 케이크여과모델의 회귀식으로 해석하여 구한 오염속도 상수 값 α_i 와 α_c 및 회귀계수 R^2 값을 Table 3에 나타내었다. 이 결과 막모듈의 경사각이 클수록 오염속도 상수 α_i 와 α_c 값이 감소하였으며, 이는 경사각이 커지면 막모듈에의 NCIF 유발 강도가 증가하여 중간막힘모델에 따른 막오염과 케이크층 형성이 감소하기 때문이다. 특히 Table 3에서 주목할 점은 NCIF 유발에 따른 오염속도 상수 α_i 와 α_c 값의 감소율이다. 경사각이 증가하여 NCIF가 더 강하게 유발되면 운전 초기의 중간막힘 오염 정도는 경사각 0°와 비교하여 180°일 때 52.1% 감소하며, 케이크층 오염은 92.9% 감소하여 막모듈에 유발시킨 NCIF의 주된 막오염 제어기작은 막표면에서의 알루미늄 케이크층 막오염 형성을 억제시키는 것으로 해석된다. 또한 경사각 90과 180°일 때 케이크층의 오염 감소율 71.8과 92.9%는 Fig. 8에 나타난 정투과량 막여과 실험에서 운전시간 2시간 경과 후의 막차압 저감율인 80~85%와 상당한 정도로 유사하다.

4. 결 론

알루미늄 콜로이드 용액의 막여과에서 막모듈의 중력에 대한 경사각을 0°에서 180°로 변화시킴에 따라 유발

Table 3. Fouling Rate Constants Fitted with Intermediate Blocking and Cake Filtration Models for the Constant-pressure Membrane Filtration Data (TMP = 100 kPa, alumina concentration = 1 g/L)

Inclined angle	α_i (min ⁻¹)	R ²	Reduction ratio of α_i (%)	α_c (min ⁻¹)	R ²	Reduction ratio of α_c (%)
0°	0.048	0.992	-	0.170	0.996	-
90°	0.040	0.994	16.7	0.048	0.969	71.8
180°	0.023	0.905	52.1	0.012	0.978	92.9

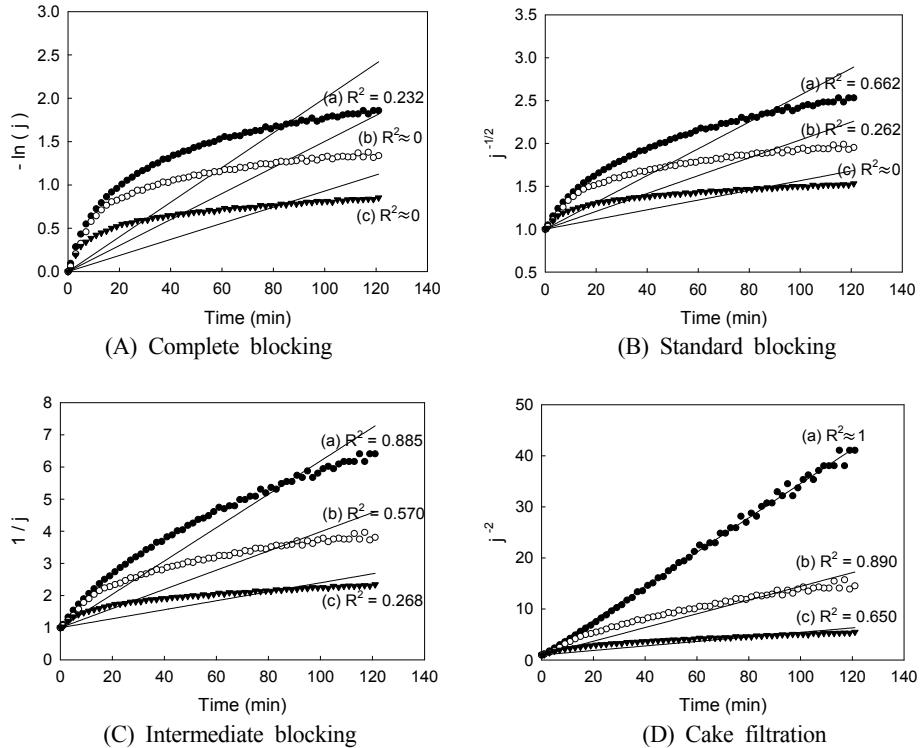


Fig. 9. Flux behaviors fitted with four regression equations of the blocking filtration model for the constant-pressure membrane filtration data (TMP = 100 kPa, alumina concentration = 1 g/L). (A) ● 0°, (B) ○ 90°, (C) ▼ 180°.

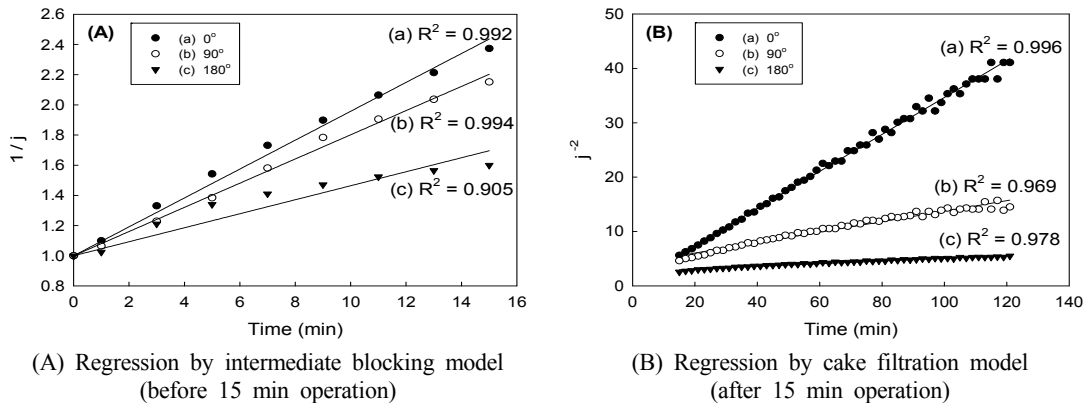


Fig. 10. Flux behaviors fitted with intermediate blocking and cake filtration models for the constant-pressure membrane filtration data (TMP = 100 kPa, alumina concentration = 1 g/L).

된 자연대류 불안정 흐름(NCIF)의 막오염 저감 효과를 정압 막여과의 경우는 플럭스 증가와 정투과량 막여과의 경우는 막차압 감소 정도로 측정하고, 플럭스 측정 결과를 막힘여과 모델로 해석하였다.

막모듈 경사각을 0°에서 180°로 변화시키면 NCIF 유발 강도가 증가하여 막오염 저감이 커져 2시간 동안의 막여과에서 플럭스는 최대 약 2.8배까지 증가하고, 막차압은 최대 약 85%까지 감소하였다. 정압 막여과의 운전시간에 따른 플럭스를 막힘여과 모델로 해석한 결과 네 가지 모델 중 어느 하나의 모델만을 적용하여 해석할 수 없었으며, 15분 이내의 운전 초기에는 중간막힘모델 그 이후에는 케이크층모형으로 해석하는 것이 적절하였다. 막모듈의 경사각 180°에서 유발된 NCIF는 15분 이내의 운전 초기에는 중간막힘 오염을 약 52% 감소시키고, 그 이후의 운전시간에서는 케이크층 오염을 약 93% 감소시켰다. 따라서 막모듈에 유발된 NCIF의 주된 막오염 제어기작은 막표면의 입자상 콜로이드 물질의 케이크층 형성을 억제시키는 것으로 판단되며, 단지 막모듈의 증력에 대한 경사각을 변화시킴으로서 손쉽게 유발시킬 수 있는 NCIF는 막오염 저감 효과가 우수하여 막성능 개선법으로서 큰 활용이 기대된다.

Reference

1. S. Loeb and S. Sourirajan, "Sea water demineralization by means of an osmotic membrane", *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117 (1963).
2. K. H. Youm, H. Y. Lee, and Y. C. Shin, "Water treatment using separation membranes", pp. 25-30, p. 83, Sin-A Publishing, Jeju, Korea (2011).
3. W. Guo, H. H. Ngo, and J. Li, "A mini-review on membrane fouling", *Bioresour. Technol.*, **122**, 27 (2012).
4. P. H. Hermans and H. L. Bredee, "Principles of the mathematical treatment of constant-pressure filtration", *J. Soc. Chem. Ind.*, **55T**, 1 (1936).
5. H. P. Grace, "Structure and performance of filter media", *AIChE J.*, **2**, 316 (1956).
6. J. Hermia, "Constant pressure blocking filtration laws - Application to power-law non-newtonian fluids", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **60**, 183 (1982).
7. Y. J. Kim and K. H. Youm, "Analysis of membrane fouling reduction by natural convection instability flow in membrane filtration of protein solution using blocking filtration model", *Membr. J.*, **29**, 18 (2019).
8. E. Iritani, "A review on modeling of pore-blocking behaviors of membranes during pressurized membrane filtration", *Drying Technol.*, **31**, 146 (2013).
9. R. Sondhi, 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).
10. K. Y. Chung, J. J. Kim, K. J. Kim, and A. G. Fane, "Microfiltration characteristics for emulsified oil in water", *Membr. J.*, **8**, 203 (1998).
11. S. Mondal and S. De, "A fouling model for steady state crossflow membrane filtration considering sequential intermediate pore blocking and cake formation", *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 222 (2010).
12. A. Charfi, H. Jang, and J. Kim, "Hydraulic cleaning effect on fouling mechanisms in pressurized membrane water treatment", *Membr. J.*, **27**, 519 (2017).
13. K. H. Kroner and V. Nissinen, "Dynamic filtration of microbial suspensions using an axially rotating filter", *J. Membr. Sci.*, **36**, 85 (1988).
14. K. Y. Chung and G. Belfort, "Performance test for membrane module using Dean vortices", *Membr. J.*, **2**, 104 (1992).
15. H. B. Winzeler and G. Belfort, "Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: The argument for fluid instabilities", *J. Membr. Sci.*, **80**, 35 (1993).
16. K. H. Youm, A. G. Fane, and D. E. Wiley, "Effects of natural convection instability on membrane performance in dead-end and cross-flow ultrafiltration", *J. Membr. Sci.*, **116**, 229 (1996).
17. Y. J. Cho and K. H. Youm, "Improvement of membrane performance by natural convection instability flow in ultrafiltration of colloidal solutions", *Membr. J.*, **21**, 84 (2011).
18. A. R. Jang, S. W. Nam, and K. H. Youm, "Effect of natural convection instability on reduction of fouling and increasing of critical flux in constant-flow

- ultrafiltration”, *Membr. J.*, **22**, 332 (2012).
19. G. J. Kim and K. H. Youm, “Design of dead-end membrane module with increased permeate flux by natural convection instability flow”, *Membr. J.*, **29**, 147 (2019).
20. F. S. Julio, R. B. Francisco, S. D. Raquel, and G. A. Pedro, “Buoyancy effects in dead-end reverse osmosis: Visualization by holographic interferometry”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 1794 (2007).