

한외여과에 있어서 Si 콜로이드 용액의 투과유속 감소 및 오염특성

남석태 · 전재홍* · 이석기* · 최호상

경일대학교 공과대학 화학공학과, 동안엔지니어링 부설연구소*

Flux Decline and Fouling Mechanism of Si Colloidal Solution During the Ultra-Filtration

Suk-Tae Nam, Jae-Hong Jeon*,
Seok-Ki Lee*, Ho-Sang Choi

Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea
*R & D Center, Dong-Ahn Engineering, Seoul 133-120, Korea

요 약

Si 미립자를 함유한 콜로이드용액의 중공사막에 의한 한외여과 투과유속 감소특성을 검토하였다. 중공사막의 시간 변화에 따른 투과유속 감소현상은 막표면에 형성된 케이크층의 증가 및 세공막힘에 기인하였다. 흐름형태를 달리했을 경우의 준 정상상태에서 dead-end flow의 투과유속은 cross flow의 약 60 % 이었다. Cross flow에서 운전압력이 증가함에 따라 J/J_w 는 감소하였으며, 0.5 kg/cm²일 때의 64.2 % 에서 2.0 kg/cm²일 때 45.7 %로 감소하였다. 공급유량이 3 L/min일 때 초기저항은 세공막힘이 지배적이며, 공급유량이 1 L/min에서 3 L/min로 증가함에 따라 R_c 는 약 40 % 감소한 $1.79 \times 10^{12} \sim 2.34 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 이었으나 R_p 는 크게 변하지 않은 $1.71 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 이었다.

ABSTRACT : Behavior of permeate flux decline was examined through the hollow fiber membrane in ultrafiltration system for Si colloidal solution. Flux decline with time was due to the growth of Si cake deposited on the membrane surface and the pore blocking by Si particles for the hollow fiber membrane. At the pseudo steady state of operation, the permeate flux of dead-end flow was 60 % to that of the cross flow. The ratio of permeate flux to the pure water flux, J/J_w , decreased with increasing the trans-membrane pressure, from 64.2 % for 0.5 kg/cm² to 45.7 % for 2.0 kg/cm². When the feed flow rate was 3 L/min, the pore blocking model was dominant at the initial period of filtration and was followed by the cake filtration model. And with increasing the feed flow rate from 1 L/min to 3 L/min, R_c was $1.79 \times 10^{12} \sim 2.34 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ which was the about 40 % decreased value to that of the 1 L/min while R_p was not changed and was $1.71 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ approximately.

1. 서 론

한외여과 분리막을 이용한 콜로이드 용액으로부터 미립자의 분리는 매우 효과적인 분리방법으로 초순수제

조, 수처리의 오염방지를 위한 전후처리 및 폐수의 재사용을 위한 중수도 시스템이나 무방류 시스템 등 산업의 많은 분야에서 응용되고 있다[1].

한외여과 분리막 공정은 콜로이드용액 등의 현탁

입자 분리정제 능력이 우수하나 투과유속의 감소가 심하다는 단점이 있다. 콜로이드용액의 투과유속이 감소하는 이유는 용질에 의한 막오염 현상에 기인하며, 짧은 시간 안에 급격히 일어나고 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. 한외여과막 공정에서 투과유속을 향상시키기 위해 흐름특성을 변화시켜 투과저항을 감소시키는 방법이 주로 이용되며, 회전원판 모듈을 사용하거나 막모듈에 펄스를 가하거나 또는 난류발생 촉진기를 부착시키는 방법이 있다. 막모듈은 투과면적이 넓은 중공사막, 유로가 넓은 관형막 등을 사용하기도 한다[2,3].

막오염의 주된 원인은 분리대상 용질과 막간의 상호작용에 의한 막표면에 케익층의 형성, 세공막힘 및 흡착 등에 의해 일어나며, 막오염 형태는 용질의 크기와 막의 세공크기에 따라 표준세공막힘, 완전세공막힘, 중간세공막힘, 그리고 케익여과 등이 있다[4,5].

분리막에 의해 배제된 입자들이 막표면에 누적되어 젤상태와 같은 케익층을 형성하는 가역적 오염에 기인한 투과유속의 감소현상은 유체의 속도 및 흐름형태를 변화시킴으로써 어느 정도 제어할 수 있으나, 처리시간이 지속됨에 따라 분리대상 용질이 막표면이나 세공속에 흡착, 누적되어 투과유속을 감소시키는 세공막힘이나 세공내벽의 흡착 등에 의한 막오염 현상은 단순한 운전조건 변화로는 제어하기가 어렵다. 이러한 비가역적 오염은 분리대상 용질과의 상호작용을 고려한 적절한 막재질과 모듈 및 공급액의 유속, 온도, 압력 등의 운전조건을 함께 변화시킴으로써 어느 정도 감소시킬 수 있다 [6-9].

한외여과 분리막 공정에서 막오염의 감소는 흐름형태를 변화시켜 역확산에 의한 입자들의 부착을 방지하거나 케익 표면에서 입자를 제거하는 방법이 근간을 이루고 있다[10]. Chiang 등[11]은 폴리술폰막을 이용한 유장의 한외여과특성에서 투과유속에 대한 막저항, 오염저항 및 농도분극층 저항의 영향을 검토하여 운전압력이 낮을 때에는 농도분극층에 의한 저항은 작고, 막저항과 오염저항이 투과유속 감소에 큰 영향을 미친다고 하였다. Fane 등[12]은 콜로이드입자에 의한 투과유속의 급

격한 감소현상을 막오염과 흐름저항의 증가에 기인한 현상으로 설명하였다. Gourgues 등[13]은 관형막을 이용한 bentonite 현탁액의 분리에서 흐름속도가 낮은 현탁입자들의 여과는 케익여과에 의해 지배되며, 흐름속도를 증가시킴으로써 케익저항을 감소시켜 높은 배제율을 유지하면서 투과유속을 향상시킨 바 있다. Rautenbach 등[14]은 흐름속도에 의한 전단력이 투과에 의한 항력보다 적으면 케익의 두께는 항력에 의해 지배된다고 하였다. Vladisavljevic 등[15]은 Amicon PM-10막을 이용한 산화알루미늄 졸의 투과유속 감소현상을 해석하기 위하여 케익여과 이론을 도입하였으며, 운전초기의 수초를 제외한 전공정에서 막표면에 누적된 케익층이 주된 투과저항으로 작용하였음을 보고하였다. Jiratananon 등[16]은 폴리술폰막을 사용한 과일주스의 오염실험을 통하여 유속은 높을수록, 농도는 낮을수록 투과유속은 증가하며, 투과저항에 있어서 막저항은 변하지 않으나 오염저항과 분극층저항은 투과유속에 반비례함을 보고하였다.

본 연구에서는 반도체 세정폐수를 재이용하기 위해 한외여과 중공사막 시스템에 있어서 공급유속, 농도 및 압력 등과 같은 운전조건이 Si 미립자를 함유한 콜로이드용액의 투과유속감소에 미치는 영향과 투과성을 저해하는 오염형태에 대하여 검토하였다.

2. 이 론

미립자를 함유한 용액에 한외여과막 분리공정을 적용할 때, 투과유속을 감소시키는 막오염 현상이 발생하며, 이는 용질입자들이 막의 내부 또는 표면에서 세공을 막아버리거나 막표면에 누적되어 투과저항을 증가시키기 때문이다. 막오염의 원인은 용질과 막간의 상호작용 및 용질입자와 세공의 크기에 기인한다.

시간변화에 따른 투과유속의 감소를 나타내는 Hermia[17]의 정압 막힘 여과(constant pressure blocking filtration) 모델은 세공의 크기가 균일하다는 가정에서 유도되었으며, 세공막힘 모델과 케익여과 모델이 있다. 이들 모델 식을 오염형태에 따라 부피유속(V/t), 투과부피(V), 시간(t)와 상수(k_0 , k_i , k_s , k_c) 및 초기부피유속(Q_0)으로 나타내면 아래와 같으며, 막오염의 모식도를 Fig. 1에 나타냈다[5,17,19].

완전세공막힘 (Complete Pore Blocking) 모델

완전막힘 모델은 용질의 입자크기와 분리막의 세공 크기가 같아서 용질입자가 세공을 완전히 막아버리지만 입자들끼리는 서로 중첩되지 않는 형태로서 세공의 수가 감소하며, 막힌 면적은 투과부피에 비례한다.

$$k_b V = Q_0 [1 - \exp(-k_b t)] \quad (1)$$

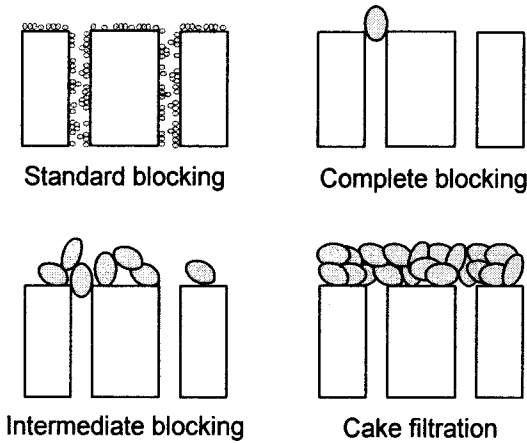


Fig. 1. Schematic drawing of the membrane fouling model.

표준세공막힘 (Standard pore blocking) 모델

표준세공막힘 모델은 입자의 크기가 분리막의 세공크기에 비하여 상당히 작은 경우에 입자들이 세공 속으로 침투하여 세공벽에 부착되며, 세공의 일부 또는 전체를 막아 세공의 부피를 감소시킨다. 감소된 세공부피는 투과부피에 비례한다.

$$\frac{t}{V} = \frac{k_s}{2} t + \frac{1}{Q_0} \quad (2)$$

중간세공 막힘 (Intermediate pore blocking) 모델

중간막힘 모델은 완전차폐모델과 케익여과 모델의 중간형태로 막표면에 도달한 입자들이 세공 하나 하나를 반드시 막는 것이 아니라 세공을 막을 수도 있고, 입자들끼리 중첩될 수도 있는 형태를 나타낸다.

$$k_i V = \ln(1 + k_i Q_0 t) \quad (3)$$

케익여과 (Cake filtration) 모델

케익여과 모델은 입자의 크기가 분리막의 세공보

다 커서 세공 속으로 침투되지 못하고 이미 세공을 막고 있거나 표면에 존재하는 입자 등에 중첩되어 케익을 형성한다.

$$\frac{t}{V} = \frac{k_c}{2} V + \frac{1}{Q_0} \quad (4)$$

한편, 상기의 4가지 모델식은 투과부피와 운전시간의 상관관계를 살펴봄으로써 정압상태에서 운전되는 여과공정의 전체 오염형태를 알 수 있으며, V와 exp(t)가 선형적인 관계를 보이면 오염의 형태는 완전세공막힘에 의해 발생하며, t/V와 t가 선형인 경우에는 표준세공막힘의 형태를 그리고 t/V와 V가 선형이면 케익여과에 의한 막오염이 지배적이다. 투과부피(V)와 투과속도(Q₀)로 나타낸 위의 4가지 모델식을 투과유속(J)으로 표현되는 형태의 일반식을 나타내면 아래 식(5)와 같다.

$$J = J_0 [1 + k(2-n)(AJ_0)^{(2-n)}t]^{1/(n-2)} \quad (5)$$

여기서 식 (1)~(4)에 대한 n의 값은 각각 2, 1.5, 1.0, 0을 나타낸다. 투과압력이 일정한 정압 여과공정에서 막간의 투과 압력차가 ΔP 인 경우의 용질의 투과유속에 대한 저항은 아래 식(6)과 같이 나타낼 수 있으며, R₀=ΔP/J₀ 때 시간에 대한 투과저항의 변화율은 식(7)과 같이 표현된다.

$$R = \frac{\Delta P}{J} = R_0 [1 + k(2-n)(AJ_0)^{(2-n)}t]^{1/(2-n)} \quad (6)$$

$$\frac{dR}{dt} = R_0 k (AJ_0)^{(2-n)} [1 + k(2-n)(AJ_0)^{(2-n)}t]^{(n-1)/(2-n)} \quad (7)$$

운전시간 t 에 대한 dR/dt의 관계를 도시함으로써 오염에 의한 투과저항기구를 파악할 수 있다. 기울기를 나타내는 d²R/dt²은 (n-1)에 비례하므로 t와 dR/dt의 관계에서 기울기가 양(+)의 값을 나타내면 n은 n>1과 같은 조건을 충족시키며, 이에 따른 막오염의 형태는 분리대상 용질이 막표면 및 내부에 존재하는 세공을 차폐시키는 세공막힘 모델을 나타내게 된다. 한편 기울기가 음(-)의 값을 나타내면 투과유속의 감소는 케익여과 모델에 의해 지배된다[7,17,18].

3. 실험

3.1. 실험장치

본 실험에서는 Si 미립자를 함유한 콜로이드용액의 투과유속 감소특성을 검토하기 위하여 내경이 0.8 mm이고 분획분자량은 20000, 모듈의 유효 막투과 면적이 0.31 m²인 폴리술폰 중공사막(GUF-LAB-0820, Sambo Globe)을 사용하였다. 한외여과실험장치는 Fig. 2와 같이 원료탱크와 이송펌프 그리고 중공사막 모듈로 구성하였으며, 공급액은 냉각과 가열조절이 가능한 전열시스템이 설치된 원료탱크를 이용하여 25℃로 일정하게 유지시켰다. 만일의 이물질로부터 시스템과 분리막을 보호하기 위하여 공급액을 전처리용 정밀여과막을 통과시킨 후 막모듈에 유입시켰다. 공급액의 유량과 운전압력은 막모듈의 전후에 설치된 압력조절용 needle valve와 by pass valve로 조절하였으며, 운전압력은 0~3.5 kg/cm², 유량은 0~4 L/min 범위에서 실험하였다. 공급액의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 중공사막 모듈을 거친 순환류와 분리막을 통과한 투과액은 모두 원료탱크로 회수, 순환시켰으며, water tank와 gas bombe는 오염된 막을 back flushing하기 위하여 설치하였다. 각 실험조건에서 처리수의 투과유

속은 매 5분마다 측정하였으며, 공급액과 투과액의 농도는 매 10분마다 채취하여 분석하였다.

3.2. 반도체 세정폐수의 특성 및 분석

한외여과 분리막 공정에 있어서 처리대상물질인 폐수의 성상은 공정의 분리효율 및 특성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 본 실험에서 공급액으로 사용된 silicon 함유폐수는 A 반도체사의 반도체 제조과정 중 silicon wafer saw공정에서 발생하는 세정폐수로 다른 공정에서 발생하는 폐수와는 달리 계면활성제, 용제 및 산, 알칼리 등이 전혀 함유되어 있지 않으며, 또한 saw공정에 사용되는 세정수로는 반도체용 초순수만을 사용하므로 silicon 이외의 다른 불순물은 검출되지 않았다. 본 실험에서 사용한 반도체 세정폐수의 특성을 분석한 결과를 table 1에 나타내었으며, 세정폐수 중 Na, K, Ca 등의 이온성 물질이나 금속성분의 농도는 ppb 수준이었고, COD는 1ppm 이하, TOC는 10ppb 이하였으며, 비저항은 0.3 MΩcm 이하로 분석되었다. 공급액과 투과액의 특성은 원자흡광광도계(AAS 6701, Shimadzu) 및 탁도계(Turbidimeter 965, Oberco)로 분석하였으며, 입자의 크기분포는 입도계(Zetasizer 1000, Malvern)로 측정하였다.

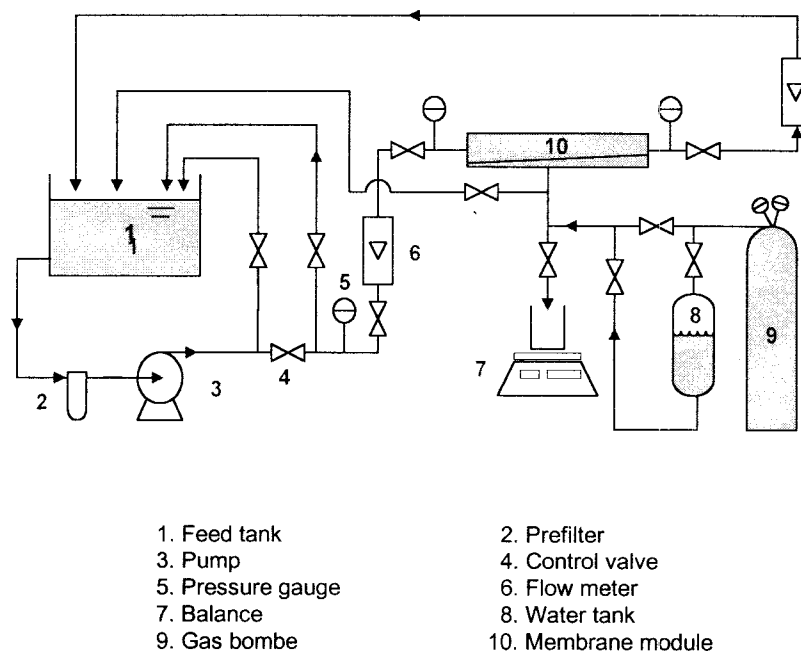


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Analytical data of Si colloidal solution

| Analytical Item | Range |
|--|-----------|
| pH | 6.8 ~ 7.2 |
| Turbidity(NTU) | ~ 450 |
| Silicon(mg/L) | ~ 5.6 |
| Average particle size(μm) | 0.196 |
| SS(mg/L) | 5.8 ~ 6.4 |

4. 결과 및 고찰

4-1. 흐름형태의 영향

한외여과막 분리공정에 있어서 투과유속의 감소현상은 중요한 문제이며, 투과유속을 감소시키는 요인에는 처리수의 성상, 막의 특성, 분리막과 처리수의 상호작용 및 운전조건 등의 여러 가지 요인들이 있으나, 막분리 공정시스템에 도입되는 폐수의 흐름형태에 따라서도 큰 영향을 받는다. Si 미립자를 함유한 폐수의 한외여과막 분리공정에 있어서 투과유속 감소에 대한 흐름형태의 영향을 살펴보기 위하여 시스템에 도입되는 폐수의 흐름형태를 cross flow와 dead-end flow로 하였을 때의 운전시간에 따른 투과유속의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 운전시간에 따른 투과유속의 감소형태는 시스템에 도입되는 폐수의 흐름형태에 관계없이 초기 약 10분까지는 투과유속이 급격히 감소하는 경향을 나타내었으나 그후에는 운전초기에 비하여 투과유속이 거의 일정한 준 정상상태에 도달하였다. 운전압력을 1 kg/cm²로 하였을 때, 흐름형태에 따른 초기투과유속의 감소는 dead-end flow 쪽이 cross flow 쪽보다 컸으며, 운전초기 10분의 dead-end flow의 투과유속은 cross flow의 약 60% 정도였다. 또한 순수 투과유속(J_w)에 대한 운전초기 10분 후의 폐수 투과유속(J) 비(J/J_w)는 cross flow의 경우에 약 60%, dead-end flow의 경우에는 약 37%의 값을 나타냄으로써 dead-end flow의 투과저항이 cross flow의 보다 큰 경향을 보였다. 운전시간이 지속됨에 따라 투과유속이 감소하는 막오염 현상은 막의 구조적 인자 및 Si입자와 막 재질간의 상호작용 등의 복합적인 요인에 기인하며, 분리막에 의해 배제된 Si입자가 막 표면에 쌓여 케익층

을 형성하거나 또는 막 세공의 표면과 내부에 침적됨으로써 투과저항을 증가시키기 때문이다. 한편, 흐름형태에 따른 투과유속의 차이는 폐수의 흐름에 의해 막 표면에 형성되는 투과 저항층의 형태와 크기가 달라지기 때문이다[7]. 순환흐름이 없는 dead-end flow에서 막 표면에 형성되는 투과 저항층의 두께는 cross flow보다 두꺼우며, 또한 용매의 투과방향과 운전압력이 미치는 방향이 동일하므로 투과방향과 흐름방향이 서로 직각인 cross flow의 저항층 보다 치밀해지기 때문에 투과유속의 감소는 cross flow 보다 더 크다.

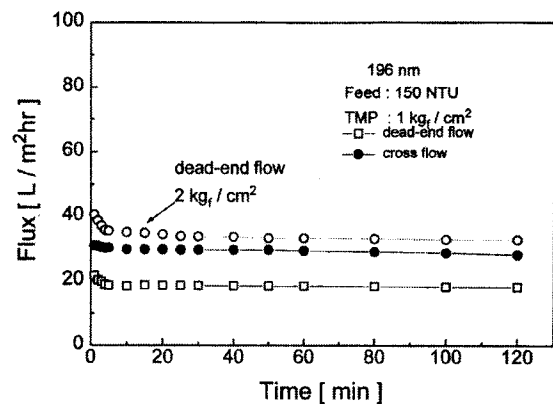


Fig. 3. Variation of permeate flux with time for different flow types.

흐름형태를 dead-end flow로 하여 운전압력을 2 kg/cm²로 증가시켰을 때, 운전시간에 따른 투과유속의 감소형태는 운전압력이 1 kg/cm²인 경우와 같았다. 운전압력 2 kg/cm²의 평균 투과유속은 운전압력 1 kg/cm² 값에 비하여 약 1.6배 증가하였으나 초기 투과유속은 순수 투과유속의 약 29%였다. 또한, 운전압력이 2 kg/cm² 때에 투과유속의 초기감소율은 1 kg/cm² 때에 비하여 더 빠르게 나타났다. 운전압력이 1 kg/cm²에서 2 kg/cm²로 증가함에 따라 순수의 투과유속(J_w)에 대한 폐수의 투과유속(J) 비(J/J_w)가 37%에서 29%로 감소한 현상과 운전초기의 급격한 투과유속의 감소는 운전압력이 증가함에 따라 투과특성을 지배하는 투과저항이 운전초기에 급격히 증가함을 의미한다. 이와 같이 운전압력이 증가함에 따라 투과저항이 급격히 증가하는 현상은 일반적으로 막 표면에서의 농도분극현상이 심화되어 투과 저항층의 증가를 발생시키거나 또는 막표면에 형성된 오염층의 압밀화에 의한 구조적 치밀성과 투과경로의 굴곡성

증가 그리고 막표면에 존재하는 세공의 막힘현상 등의 여러 가지 현상에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

운전시간 변화에 따른 막오염에 대한 케익저항 및 세공의 막힘효과를 살펴보기 위하여 Hermia[7,17]에 의해 유도된 투과저항의 시간에 대한 미분값을 운전시간에 대하여 도시하였다. 운전시간에 대한 투과저항의 시간변화율 dR/dt 의 기울기가 음(-)의 값을 나타내면 투과유속을 감소시키는 막오염은 막표면에 형성된 Si 케익층에 의해 지배되는 케익여과 형태를 나타내며, 기울기가 양(+)의 값을 나타내면 세공막힘에 의한 저항이 지배적인 형태를 나타낸다. 흐름형태에 따른 막오염 형태를 Fig. 4에 나타냈다. 운전압력이 1 kg/cm^2 일 때에 운전초기의 막오염 형태는 dead-end flow로 운전했을 때와 cross flow로 운전했을 때의 결과가 서로 다르게 나타났다. Cross flow의 경우에는 운전초기에 케익에 의한 오염이 발생한 후 세공막힘에 의한 오염이 발생한 반면 dead end flow에서는 케익에 의한 오염이 지배적으로 나타났다. 이와 같이 dead end flow에서 운전초기에 케익에 의한 오염이 지배적으로 나타난 현상은 배제된 용질이 막표면에 누적되어 케익층을 형성함과 동시에 세공막힘을 일으킬 수 있는 크기가 상대적으로 작은 입자들이 크기가 큰 입자들의 접촉에 의해 형성된 공간 속에 포집되어 케익의 치밀화를 발생시킴으로써 케익의 두께를 증가시키기 때문으로 사료된다.

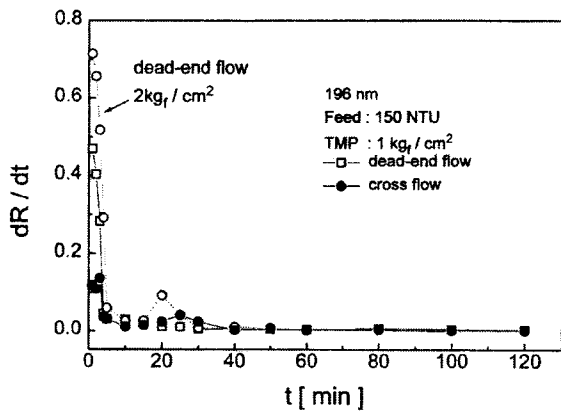


Fig. 4. dR/dt analysis with time for different flow types.

이는 dead-end flow의 운전압력을 2 kg/cm^2 로 증가시켰을 때, 투과방향으로의 항력이 증가되어 운전초기

에 케익저항이 크기 증가한 현상으로부터 유추할 수 있다. 운전압력 1 kg/cm^2 의 cross flow에서 운전초기에 세공막힘 현상이 나타난 것은 막표면에 형성되는 케익층이 순환흐름에 의한 영향을 받아 구조적으로 dead-end flow에 비하여 상대적으로 느슨하기 때문이라 사료된다.

4.2. 운전압력의 영향

운전압력이 중공사막의 투과유속 감소에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 흐름형태는 투과저항이 작은 cross flow를 선택하고, 운전압력은 $0.5, 1.0, 2.0 \text{ kg/cm}^2$ 하였을 때 운전시간에 따른 투과유속의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 폐수의 투과유속은 운전시간이 지속됨에 따라 운전압력에 따라 차이는 있으나 초기에 모두 감소하는 경향을 나타내었다.

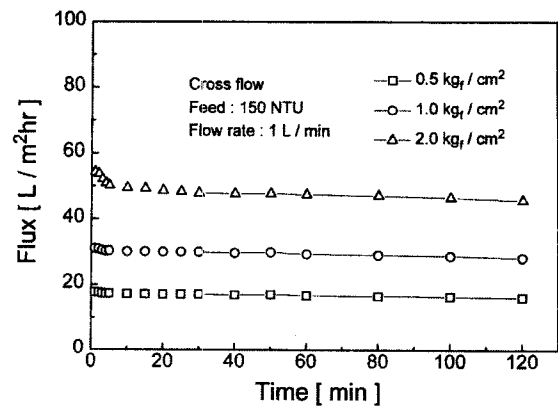


Fig. 5. Effect of trans-membrane pressure on the permeate flux.

이와 같이 투과유속이 운전시간에 따라 감소하는 현상은 투과유속변화가 시간 의존성을 나타내는 막오염에 기인한 결과로 해석할 수 있다. 운전압력변화에 의한 투과유속의 초기 감소율은 운전압력이 높을수록 컸으며, 투과유속이 준 정상상태에 도달한 10분 후의 압력에 따른 초기감소율은 0.5 kg/cm^2 일 때가 3.2 %, 1.0 kg/cm^2 일 때가 4.6 % 그리고 2.0 kg/cm^2 일 때가 10.4 %로 가장 컸다. 또한, 한 시간후의 순수에 대한 폐수의 투과유속은 0.5 kg/cm^2 일 때 64.2 %, 1.0 kg/cm^2 일 때 55.7 % 그리고 2.0 kg/cm^2 일 때는 45.7 %로 운전압력이 높을수록 낮은 경향을 보였다. 이와 같이 운전압력이 증가함에 따라 순수에 대한 폐수의 투과유속이 감소하는 현

상은 운전압력의 증가에 따른 투과저항의 증가를 의미한다. 이는 앞서 살펴본 바와 같이 흐름형태를 dead end flow와 cross flow로 달리 하였을 때 투과유속이 감소한 이유와 동일하게 배제된 용질에 의해 막표면에 형성되는 케익층의 두께증가, 케익층의 압밀화에 기인한 케익층의 다공성이 감소 그리고 막표면의 세공입구나 내부에 Si입자가 침투되어 투과경로를 감소시킨 것 등으로 해석할 수 있다.

Fig. 6은 막표면에 형성된 투과 저항층의 오염형태를 살펴보기 위하여 Fig. 5의 결과를 케익여과 모델에 대하여 도시하였다. 케익여과 모델은 막표면에 형성된 케익층이 투과저항의 주된 요인으로 작용하는 경우에 적용되며, 투과액의 누적부피 V와 부피유속의 역수 t/V는 선형적 관계를 나타낸다. 또한, V와 t/V의 상관관계의 기울기로부터 케익층의 비저항을, 절편으로부터는 막저항을 각각 산출할 수 있다. 케익여과 모델을 적용하여 도시한 결과, 운전압력의 크기에 관계없이 모두 V에 대한 t/V의 관계는 직선형태로 나타났다. 이는 막표면에 누적된 케익층이 투과유속을 감소시키는 주된 저항으로 작용함을 의미한다. 그러나 이와 같은 선형성은 운전압력이 0.5, 1.0, 2.0 kg/cm²에서 V의 값이 각각 0.864와 1.516 그리고 2.54 부근에서 약간의 변곡현상을 나타내었다. 이와 같은 변곡현상은 투과저항이 케익층에 의한 표면저항 이외에 또 다른 형태의 저항이 존재함을 의미하며, 이는 막표면에 존재하는 세공입구의 요철부위에 Si 침적 또는 Si의 침투에 의한 막세공의 막힘 등에 의한 침투저항이 존재하는 것으로 해석할 수 있다.

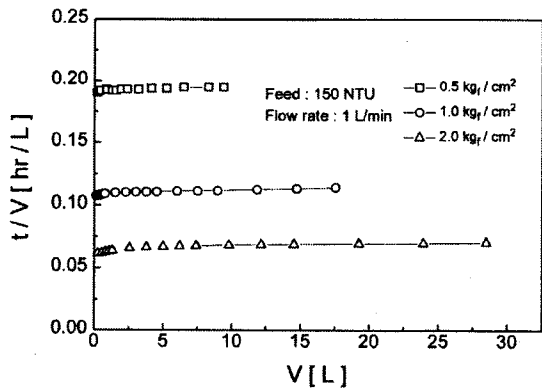


Fig. 6. Correlation between V and t/V for different trans-membrane pressure.

한편, 막표면에 누적된 케익층의 운전압력에 대한 압축효과를 살펴보기 위하여 Porter와 Hu[2] 등이 제안한 $R' = \alpha (\Delta P)^S$ 와 같은 지수식을 이용하였다. 여기서 R'은 비저항, ΔP 는 운전압력이며, α 는 케익을 형성하는 입자의 형태와 크기에 따른 상수이고, S는 케익의 압축성을 나타내는 압축계수로서 그 값이 "0" 일 때는 비압축성 케익을 나타내고 "1" 일 때에는 압축성이 심한 케익임을 의미한다. 응집점토나 미생물 세포 등이 막표면에 누적되어 형성된 케익층은 압축성이 크기 때문에 운전압력이 증가함에 따라 점차 압축되어 케익층의 공극율 감소에 따른 유효투과면적 감소와 투과경로의 굴곡성으로 인하여 투과저항은 증가되고 투과유속은 감소하게 된다. 본 실험의 중공사막 표면에 형성된 케익층의 압축효과를 살펴보기 위하여 비저항과 운전압력의 상관관계를 Fig. 7에 나타내었다. 케익층의 비저항은 운전압력이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으나 압력의 의존성은 그다지 크지 않았으며, Fig. 7의 기울기로부터 얻은 케익의 압축계수는 0.18 이었다. 본 실험의 조건하에서 운전압력에 의한 압축효과는 무시할 수는 없으나 투과유속감소에 영향을 미칠 정도는 아니라 사료된다.

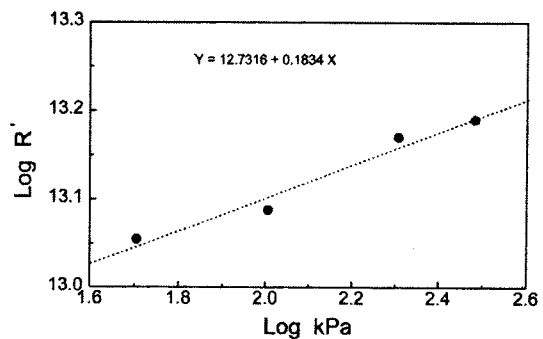


Fig. 7. Effect of trans-membrane pressure on the specific resistance.

한편, cross flow의 운전압력의 변화에 따른 막오염 형태를 Fig. 8에 나타냈다. 운전압력을 0.5, 1.0, 2.0 kg/cm² 로 달리하였을 때, 시간변화에 따른 막오염의 형태는 전체적으로 케익과 세공막힘이 혼합된 비슷한 양상을 보이지만 운전초기영역에서는 약간 다른 형태를 나타내었다. 운전초기에 있어서 운전압력이 1.0, 2.0 kg/cm²의 경우에는 명확한 케익여과 형태를 나타낸 후 세공막힘 형

태로 전이되는 오염특성을 나타내지만 0.5 kg/cm²의 경우에는 미약한 케익여과 형태에 연이어 세공막힘의 특성을 나타내었다. 또한 운전초기에 운전압력이 낮은 0.5, 1.0 kg/cm²의 경우에는 막오염에 대한 케익층의 영향과 세공막힘의 영향이 큰 차이를 보이지 않으나 운전압력이 2.0 kg/cm²인 경우에는 세공막힘에 의한 영향이 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 운전압력이 낮은 상태에서는 배제된 용질이 막표면에 누적되어 일정한 두께의 케익층을 형성한 후 막두께 방향으로의 투과용매에 의한 항력과 케익층의 하중에 의해 세공막힘 현상이 나타나지만 운전압력이 높은 경우에는 배제된 용질이 표면에 누적됨과 동시에 투과용매에 의한 항력에 의하여 빠른 속도로 세공벽과 및 입구에 침적되어 투과경로를 감소시키는 세공막힘 현상이 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 또한 운전압력이 0.5, 1.0 kg/cm²의 경우, 운전시간 20분과 50분에서 미약한 2차 세공막힘 현상이 나타났다. 이와 같은 현상은 운전초기의 오염형태가 서로 다른데 기인한 시간적 지연에 의한 것으로 해석된다. 운전압력이 낮은 0.5, 1.0 kg/cm² 조건에서는 이미 형성된 케익의 내부공간을 통한 작은 입자들의 이동에 의해 케익과 막표면의 접촉부분에서 2차 세공막힘 현상이 발생하는 것으로 사료된다.

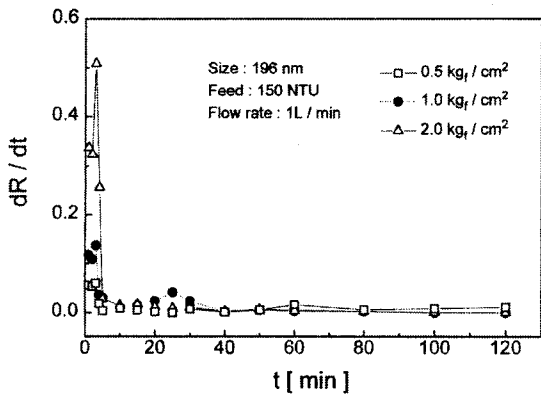


Fig. 8. dR/dt analysis with time for different trans-membrane pressure.

4-3. 흐름속도의 영향

막표면을 통과하는 폐수의 흐름속도가 투과특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 폐수의 공급유량을 1~3 L/min로 달리하였을 때의 운전시간에 따른 투과유속 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 폐수의 공급유량이 증가함에

따라 막표면을 통과하는 폐수의 흐름속도는 증가하게 되며, 이에 따른 처리수의 투과유속은 증가하는 경향을 보였다. 흐름속도 변화에 따른 투과유속의 준 정상상태 도달 시간은 공급유량이 2 L/min와 3 L/min인 경우에는 시스템을 운전한 후 약 5분이었으나 공급유량이 1 L/min인 경우에는 약 10분 후였다. 또한, 폐수의 공급유량을 각각 2 L/min와 3 L/min로 하여 했을 때, 1시간 후의 처리수의 투과유속은 폐수의 공급유량이 1 L/min인 경우에 비하여 각각 9.89 %와 15.02 % 증가하였다. 이는 폐수의 유량이 커질수록 투과저항은 작고, 운전초기의 투과유속 감소율이 작음을 나타낸다. 이러한 현상은 공급유량이 증가됨에 따라 관속에서의 흐름에 의한 혼합효과가 증가하여 막표면에서 투과저항 감소효과가 크기 때문이다. 폐수의 공급유량이 증가함에 따라 막표면을 지나는 흐름속도는 증가하고, 막에 의해 배제된 용질입자들은 관성력과 전단력 등의 증가로 인하여 막표면 쪽으로의 이동보다는 벌크 쪽으로의 역확산이 증가되어 막표면에 형성되는 케익층의 두께를 감소시키기 때문이다[13,14].

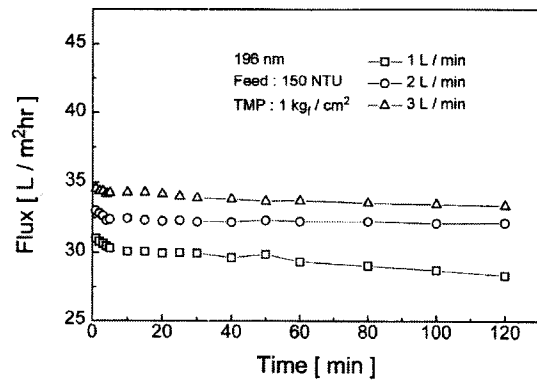


Fig. 9. Effect of feed flow rate on the permeate flux decline.

따라 막오염의 형태를 나타내었다. 운전초기의 막오염 형태는 유량에 따라 약간 다른 형태를 나타냈다. 폐수의 공급유량이 증가함에 따라 케익에 의한 오염은 감소하고 세공막힘에 의한 오염이 증가하였다. 폐수의 공급유량이 1 L/min와 2 L/min인 경우에는 초기에 케익층의 형성에 의한 오염이 나타난 후 세공막힘에 의한 오염형태를 보이는데 반하여 공급유량이 3 L/min인 경우에는 케익오염이 없

이 세공막힘에 의한 오염이 지배적이었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 유량증가에 따른 흐름속도의 증가로 인하여 막에 의해 배제된 용질들 중 막표면에 누적되어 케익층을 형성하는 양보다는 순환흐름에 의해 벌크 쪽으로 휩쓸려 나가는 양이 증가하기 때문에 케익층 형성에 의한 투과저항은 흐름속도가 낮을 때보다 크게 감소하게 되고, 막두께 방향으로의 투과흐름에 의해 막표면으로 이동된 용질들 가운데 막표면에 존재하는 세공입구 요철부분과 내부로 침투한 용질은 순환흐름에 의해 소실되지 않고 그대로 남아 세공막힘 저항으로 작용하기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 유량이 1 L/min 인 경우에 운전시간 10분에서 2차 세공막힘이 나타났다.

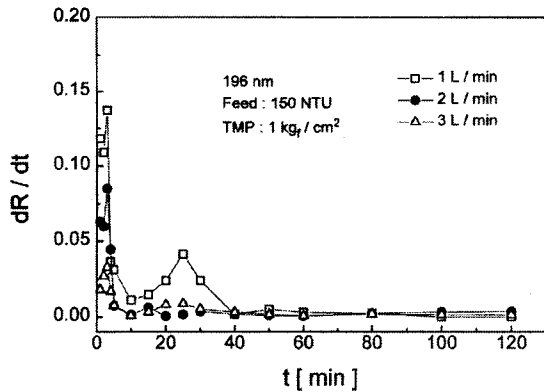


Fig. 10. dR/dt analysis with time for various feed flow rates.

4.4. 폐수 탁도의 영향

폐수의 탁도 변화에 따른 투과유속의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 폐수의 탁도가 높을수록 투과유속은 낮았는데 이와 같은 현상은 폐수의 단위부피 당 용질입자수가 증가하므로 동일조건하에서 탁도가 낮은 경우에 비하여 막표면에 누적되는 케익의 밀도 및 두께의 증가로 인하여 투과저항이 증가하기 때문이다. 또한, 탁도가 150 NTU인 경우의 초기 투과유속 감소는 250 NTU와 350 NTU에 비하여 완만하지만 계속 감소하는 형태를 나타냈다. 폐수의 탁도가 낮을수록 투과유속이 완만하게 감소하는 현상은 단위부피당의 입자수 차이에 의해 케익층의 두께가 천천히 증가하거나 또는 상대적으로 크기가 작은 입자들이 케익층에 형성된 입자간 공간을 채우고 통과하는데 시간이 걸리기 때문인 것으로 해석할 수 있

다. Fig. 12는 폐수의 탁도를 달리하였을 때의 막오염 형태로서 전체적인 막오염의 형태는 세공막힘에 이은 케익여과의 혼합형태를 나타내지만 운전초기에는 약간 다른 형태를 보였다. 운전초기 폐수의 탁도가 높을수록 세공막힘에 대한 케익층의 영향이 상대적으로 낮았으나, 투과저항에 대한 세공막힘의 영향은 높았다.

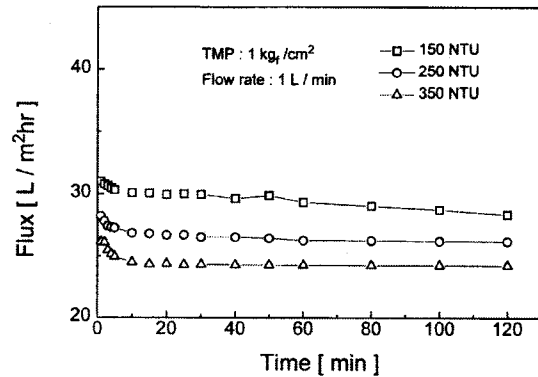


Fig. 11. Effect of feed NTU on the permeate flux decline with time.

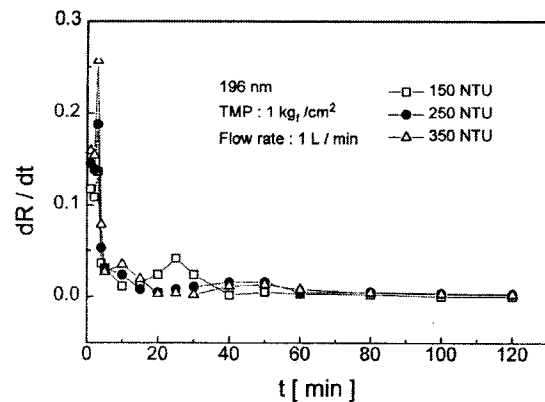


Fig. 12. dR/dt analysis with time for various feed NTU.

4.5. 투과저항

Si 입자를 함유한 콜로이드 용액의 cross flow 한 외여과막 분리공정에 있어서 투과유속감소에 따른 투과저항의 변화를 Fig. 13에 나타냈다. 정압 여과공정의 투과유속은 연속저항모델식인 $J = \Delta P / \mu R_t$ 로 산출하며, 공정의 총괄저항(R_t)은 막저항(R_m)과 표면저항인 케익저항(R_c) 그리고 내부저항인 세공막힘 저항(R_p)으로 구성된

$R_t = R_m + R_c + R_p$ 로 표현된다. R_m 은 막 고유저항으로 순수투과유속 자료로부터 산출할 수 있으며, R_c 와 R_p 는 용액의 투과유속 자료로부터 그리고 R_p 는 막세척 전후의 순수 투과유속 자료로부터 얻을 수 있다. Fig. 13에 나타난 바와 같이 총괄저항에 대한 R_m 의 영향은 투과압력이 낮은 경우에 크게 반하여 R_c 와 R_p 는 투과압력이 높을 때 큰 영향을 보였다. 본 실험에서의 R_m 은 $6.95 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 이었으며, 총괄저항에 대한 R_m 의 분율은 투과압력이 높은 2 kg/cm^2 쪽이 낮았다. 이는 동일조건하에서 운전압력이 증가할수록 투과저항과 더불어 총괄저항이 증가하였음을 나타낸다. 운전압력이 증가함에 따라 R_c 와 R_p 는 증가하였으며, 운전압력 2 kg/cm^2 에서의 R_c 와 R_p 는 1 kg/cm^2 에 비하여 R_p 는 1.84 배 증가한 약 $6.95 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 이었고, R_c 는 평균하여 약 2배 증가한 $4.0 \times 10^{12} \sim 6.48 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 이었다.

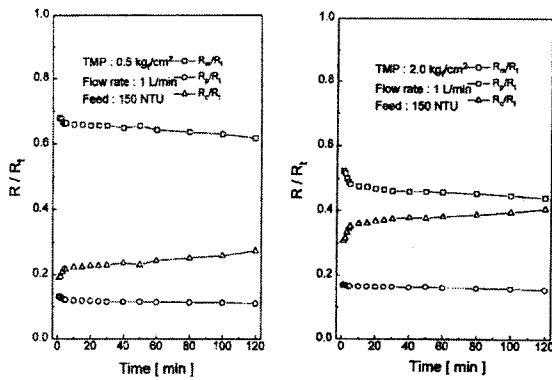


Fig. 13. Variation of permeate resistances, R_c and R_p , with time for different trans-membrane pressure(operation condition : 196 nm, 150 NTU, 1 L/min).

한편, 공급유량에 따른 투과저항의 변화는 Fig. 14에 나타났다. 총괄저항에 대한 R_m 의 분율은 투과압력의 경우와는 반대로 공급유량이 3 L/min일 때가 1 L/min일 때보다 컸으며, 이는 공급유량이 증가할수록 투과저항과 더불어 총괄저항이 감소하였음을 의미한다. 공급유량이 1 L/min에서 3 L/min로 증가함에 따라 표면저항인 R_c 는 약 40 % 감소한 $1.79 \times 10^{12} \sim 2.34 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 이었으며, R_p 는 크게 변하지 않은 $1.71 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 이었다.

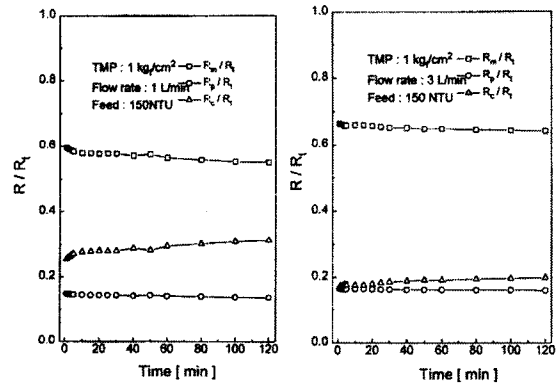


Fig. 14. Variation of permeate resistances, R_c and R_p , with time for different trans-membrane pressure(operation condition : 196 nm, 150 NTU, 1 kg/cm^2).

5. 결론

한외여과 중공사막 시스템에서 Si 미립자를 함유한 콜로이드용액의 막오염에 따른 투과유속 감소특성 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 운전압력을 1 kg/cm^2 로 하였을 때, 흐름형태에 따른 초기투과유속의 감소는 dead-end flow가 컸으며, 운전초기 10분의 dead-end flow의 투과유속은 cross flow의 약 60 % 정도였다. 또한 순수 투과유속에 대한 폐수의 투과유속 비는 cross flow의 경우에 약 60 %, dead-end flow의 경우에는 약 37 % 이었다.
2. 흐름형태를 cross flow로 하였을 때, 운전압력이 높을수록 투과유속의 초기 감소율은 컸으며, 1 hr 후의 순수 투과유속에 대한 폐수의 투과유속은 0.5 kg/cm^2 일 때의 64.2 %에서 2.0 kg/cm^2 일 때 45.7 %로 감소하였다. 막오염의 형태는 전체적으로 케익과 세공막힘이 혼합된 양상을 보이지만, 운전초기에 운전압력이 1.0, 2.0 kg/cm^2 의 경우에는 명확한 케익여과 형태를 나타낸 후 세공막힘 형태로 전이되는 오염특성을 나타내지만 0.5 kg/cm^2 의 경우에는 미약한 케익여과 형태에 연이어 세공막힘의 특성을 나타내었다.
3. 시스템을 cross flow로 운전한 경우, 폐수의 공급유량을 증가시키에 따라 막표면의 투과저항이 감소되어

투과유속은 증가하였다. 운전초기 폐수의 유량이 낮은 1 L/min의 경우에는 케익층의 형성에 의한 오염이 지배적인데 반하여 유량이 높은 3 L/min의 경우에는 세공막힘에 의한 오염이 지배적이었다.

4. Cross flow의 투과저항은 운전압력이 증가할수록 증가하였으며, 운전압력 2 kgf/cm²에서의 R_c와 R_p는 1 kgf/cm²에 비하여 R_p는 1.84 배 증가한 약 6.95x10¹² m⁻¹이었고, R_c는 평균 약 2배 증가한 4.0x10¹²~6.48x10¹² m⁻¹이었다. 공급유량이 증가할수록 투과저항은 감소하였으며, 공급유량이 1 L/min에서 3 L/min로 증가함에 따라 표면저항인 R_c는 약 40 % 감소한 1.79x10¹²~2.34x10¹² m⁻¹이었으며, R_p는 크게 변하지 않은 1.71x10¹² m⁻¹ 이었다.

감 사

본 연구는 통산산업부 생산기술연구원 청정생산기술개발자금 및 경일대학교 교내연구비지원에 의해 수행된 연구의 일부로 이에 감사드립니다. 본 실험에 사용된 증공사막을 지원해주신 Sambo Globe 사에 감사드립니다.

기 호 설 명

- A membrane area [m²]
 J flux [L/m² hr]
 J₀ flux at time t=0 [L/m² hr]
 k constant in generalized model [-]
 ΔP pressure difference [kgf/cm²]
 R membrane resistance [m⁻¹]
 R₀ membrane resistance at time t=0 [m⁻¹]
 t time [hr]

참 고 문 헌

1. 西村正人, 最新の 膜處理技術とその 應用, Fuji Tech., 東京 (1984).
2. Winston Ho, W.S. and Sirkar, K.K., *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp.463 (1992)
3. Jwnsson, A.S. et. al., *J. Membrane Sci.*, **135**, 117(1997)
4. 木村尚史, 膜學實驗 シリ-ス"-日本膜學會編, 共立出版社, 東京(1993)
5. Bowen, W.R., Calvo, J.I., and Hernandez, A., *J. Membrane Sci.*, **101**, 153(1995)
6. Porter M.C., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **11**, 234(1972)
7. Koltuniewicz, A.B., Field, R.W. and Arnot, T.C., *J. Membrane Sci.*, **102**, 193(1995)
8. Jiraratananon, R., Uttapap, D. and Tangamomsuksun, C., *J. Membrane Sci.*, **129**, 135(1997)
9. Benkahla, Y.K. et. al., *J. Membrane Sci.*, **98**, 107(1995)
10. Leonard, E.F. and Vassilief, C.S., *Chem. Eng. Commun.*, **42**, 209(1984)
11. Chiang, B.H. and Cheryan, M., *J. Food Sci.*, **51**, 340(1986)
12. Fane, A.G. and Fell, C.J.D., *Desalination*, **62**, 117(1987)
13. Gourgues, C., Aimar, P. and Sanchez, V., *J. membrane Sci.*, **74**, 51(1992)
14. Rautenbach, R. and Schock, G., *J. membrane Sci.*, **36**, 231(1995)
15. Vladisavlievic, G.T., Milonjic, S.K. and Pavasovic, V.L., *J. Colloid and Interface Sci.*, **176**, 491(1995)
16. Jiraratananon, R. and Chanachai, A., *J. Memb. Sci.*, **111**, 39(1996)
17. Hermia, J., *Trans IChemE.*, **60**, 183(1982)
18. Elmaleh, S. and Ghaffor, N., *J. Memb. Sci.*, **111**, 120(1996)
19. Jiraratananon, R., Uttapap, D., and Sampranpi boon, P., *J. Membrane Sci.*, **129**, 135(1997)