제 2장 분리막 투과이론

-농도분극 및 막오염-

김 종 표

에치투엘(주) 기술연구소 소장
연세대학교 신에너지환경시스템연구소 객원연구원

요약 ····· 2
1. 개요 ····· 3
2. 농도분극 ····· 4
2.1 수학적 개념정립 ····· 4
2.1.1 역삼투공정 ····· 5
2.1.2 한외여과막공정 ····· 16
2.2 농도분극의 측정 ····· 21
2.3 농도분극 제어방법 ····· 22
2.4 농도분극의 응용 ····· 24
3. 막오염 ····· 25
3.1 오염물의 종류 ····· 25
3.2 막오염 영향인자 ····· 26
3.2.1 분리막-용질 상호작용 ····· 26
3.2.2 분리막 특성 ····· 29
3.2.3 염의 영향 ····· 32
3.2.4 온도 및 pH ····· 33
3.2.5 전단응력과 막여과압 ····· 33
3.3 막오염의 수학적 모델 ····· 34
3.3.1 Kimura와 Nakao 모델 ····· 34
3.3.2 Carter와 Hoyland 모델 ····· 36
3.3.3 Gutman 모델 ····· 37
3.3.4 Belfort와 Marx 모델 ····· 38
3.3.5 Hiddink 등의 모델 ····· 40

3.4 막오염 분석 방법 ····· 41
3.5 막오염의 제어방법 ····· 41
3.5.1 공급수의 전처리 ····· 41
3.5.2 분리막의 특성 변경 ····· 42
3.5.3 공정변경 및 최적화 ····· 43
3.5.4 세척 ····· 44
3.6 공정장치에서의 막오염 상관성 ····· 44
Appendix ····· 46
참고문헌 ····· 50

요약

2009년 6월 30일부터 5,000톤/일 이상의 정수장에서도 분리막 공정 도입이 가능해지고, 이에 따른 분리막 모듈에 대한 한국상하수도협회의 단체표준표시 인증제도의 제정, 신정부 녹색성장정책에 따른 관심 등으로 수처리용 분리막에 대한 관심이 고조되고 있다. 본 장에서는 이러한 수처리용 분리막에서의 투과 메카니즘-특히 농도분극과 막오염-에 대해 서술하였다. 본 자료는 E. Matthiasson and B. Sivik, Concentration Polarization and Fouling, Desalination 35(1980) 59-103의 자료를 토대로 작성되었으므로 본 자료 인용시에는 반드시 위의 문헌을 고려해야 한다.

1. 개요

분리막 여과 공정에서 용액에 함유된 성분의 일부는 분리막에 의해 배제된다. 정상상태에 도달하기 전까지 분리막 표면으로 이들 성분들의 대류 흐름(convective flow)은 bulk solution으로의 역확산(back diffusion)보다 크므로 배제된 이들 성분들의 축적물이 분리막 표면을 차지한다. 이러한 현상을 농도 분극(Concentration Polarization)이라고 한다. 농도분극은 일반적으로 투과유속에 부정적 영향을 미치므로 분리막 운전에서 심각한 문제로 대두되며, 농도 분극으로 인해 형성되는 부정적 요인은 다음과 같다.

1) 분리막 표면에서 화학포텐셜이 증가하면 여과구동력이 감소한다.
2) 분리막 표면에서 용질의 농도가 포화 농도에 도달했다면, 수력학적 저항이 증가하여 분리막 표면에 용질이 침적되거나 젤층을 형성한다.
3) 분리막 계면에서 용질이 매우 높은 농도를 형성할 경우 화학적 공격에 의한 분리막의 조성을 변화시킬 위험이 증가한다.
4) 분리막 표면에 점착된 용질은 분리막의 분리 특성을 변화시킬 수 있다.

이들 모든 부정적 인자들의 결과로 상업용 플랜트에서는 보통 순수투과유속의 10~20%의 투과유속을 가지므로 농도 분극을 감소시키기 위한 노력은 매우 중요하다. 농도분극과 함께 막오염은 투과 플럭스를 감소시키는 주요 요인 중의 하나인데, Epstein은 이 현상을 다음과 같이 분류하였다.

1) Precipitation fouling
2) Particulate fouling
3) Chemical reaction fouling
4) Corrosion fouling
5) Biological fouling

6) Freezing fouling

위의 분류는 열전달 표면에서 고체에 적용된 것이지만 부분적으로 분리막 표면에도 응용할 수 있다. 막오염은 입자에 의한 기공의 폐쇄, 기공 내에서의 비가역 흡착, 분리막 표면과의 반응, 표면 부식 등과 젤층이 형성되고 형성된 젤층이 분리막 표면과 강하게 접착되는 현상으로 막오염은 물리적인 세척에 의해 제거하기가 매루 어려우며, 화학적 세정에서도 쉽게 제거되지 않는다. 일반적으로 농도분극을 분석하기 위해서는 수학이 필요하지만 막오염을 해석하기 위해서는 수학적 지식과 더불어 물리 화학적 지식이 필요하다.

2. 농도분극

2.1 수학적 개념정립

농도분극 문제를 다루기 위해서는 membrane-solute의 interface에서의 전달현상을 이해해야 한다. 역삼투 공정에 대한 정상상태 흐름은 유체 역학적 관점에서 비교적 잘 정의되는데, 이것은 유체 역학과 대류 전달 기본방정식을 이용한 수학적 해석에서 명확해진다. 분리막 표면에서의 일반적인 농도 분포와 투과유속에 대한 영향을 예측하기 위한 해석적 모델을 개발하기 위하여 많은 연구가 있었으며, 이러한 노력의 대부분은 변화식(the equation of change)에서 출발하였다.

즉,

Equation of continuity : $$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho(\overline{\nabla} \cdot \overline{v}) \quad (1)$$

Equation of motion : $$\rho\frac{D\overline{v}}{Dt} = -\overline{\nabla}P - \overline{\nabla}\cdot\tau + P\overline{g} \quad (2)$$

Equation of continuity for solute : $$\frac{DC}{Dt} = D\nabla^2 C \quad (3)$$

분리막 표면에서의 속도는 보통 다음과 같이 주어진다.

$$J_v = A(\triangle P - \triangle \pi) \quad (4)$$

그리고 분리막 선택도(membrane selectivity)를 나타내는 배제율 R 은

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_w} \quad (5)$$

2.1.1. 역삼투공정

(i) 비혼합 회분 셀 시스템(unstirred batch cell systems;UBCS)

UBCS는 가장 간단한 역삼투압 장치이다. 이 부류의 시스템에 대한 해석적 연구는 분리막 특성에 대한 연구 및 몇몇 산업적 응용에 대한 관심이었다. 산업적으로는 흐름계에서 발생하는 전단응력이 생성물에 손실을 가할 수 있는 제약과 생물학 분야에 사용되는 용액의 한외여과 등이 관심의 대상이었다. 그러므로 모델을 설정하는 주 목적은 어떤 주어진 분리막 특성하에서 시간과 운전 조건의 함수로 분리막 표면에서의 농도 분극과 투과유속을 예측하는 것이다. 이러한 분석은 분리막 상수 A와 배제 특성(rejection characteristics) R의 값을 구하기 위하여 실험과 병행된다.

UBCS를 해석할 경우 일반적으로 cylinder는 농도의 증가가 일어나지 않은 영역이 있을 정도로 분리막 표면으로부터 충분히 길다는 가정을 한다(Fig.1). 이것은 계가 반무한 상태(semi-infinite)임을 의미한다. 이들 가정으로 풀어야 될 문제는 용질에 대한 미분 연속 방정식이다. 즉,

$$\frac{dC}{dt} - |J_v| \frac{dC}{dy} = D\frac{d^2C}{dy} \quad (6)$$

경계 조건은

$$C(0, y_1) = C_0 \quad (7)$$

$$C(t, \infty) = C_0 \quad (8)$$

$$|J_v|\,C(t,0)+D\frac{dC(t,0)}{dy}=(1-R)\,|J_v|\,C(t,0) \tag{9}$$

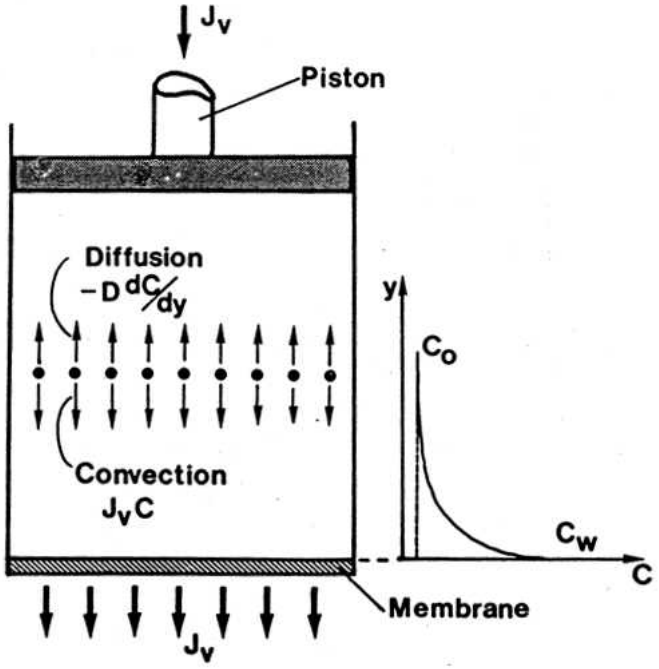


Fig 1. 비혼합 회분 셀

처음 두 개의 경계조건은 농도가 모든 system에서 초기(t=0)에 일정하고 농도 변화가 무한대에서 없는 상태를 의미한다. 세 번째 경계조건은 분리막 표면에서 용질의 물질 수지를 나타낸다. Dresner(2)는 투과유속이 일정하고, 분리막에서 용질의 완전배제(R=1)를 의미하는 osmotic pressure를 무시 $\left(B=\frac{\Pi_0}{\triangle P}\cong 0\right)$한다는 가정하에 이 system에 대하여 수학적으로 해석하였다. 이 경우 위의 식은 선형이 되고 따라서 Laplace transformation을 사용하여 closed-form solution을 얻을 수 있다.

$$\frac{C_W}{C_o}-1=1-(1+\frac{\tau_1}{2})erfc(\frac{\sqrt{\tau_1}}{2})+\sqrt{\frac{\tau_1}{\pi}}\;e^{\frac{-\tau_1}{4}}+\tau_1 \tag{10}$$

여기서, $\tau_1 = \frac{J_{v0}^{\ 2} t}{D}$ (11)

이것은 τ_1 값이 클 때 농도 분극이 시간에 대하여 선형적으로 증가함을 의미한다.

Raridon et al.(3)은 이 해석을 비이상적 분리막(0<R≤1)까지 확장하였다. Laplace transformation 으로부터 해는,

$$\frac{C_w}{C_o} - 1 = \frac{1}{1-R}\left[R - \psi(2R-1)e^{\tau_1 R(R-1)}\right] + \frac{1}{2(1-R)}\left[\,|2R-1|\, e^{\tau_1 R(R-1)} erfc\left(\frac{\sqrt{\tau_1}}{2}\,|2R-1|\right) - erfc\frac{\sqrt{\tau_1}}{2}\right] \quad (12)$$

여기서,

$\psi = 1, \quad R \geq 0.5$

$\psi = 0, \quad R < 0.5$

Liu and Williams(4) 는 Laplace technique를 사용하여 이 해석을 모든 R과 B를 고려하여 전 영역에 걸친 용질의 농도로 확장하였다.

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \frac{R}{2(1-R)} e^{-\eta} erfc\left(\frac{\eta}{2\sqrt{\tau'}} - \frac{\sqrt{\tau'}}{2}\right) - \frac{1}{2} erfc\left(\frac{\eta}{2\sqrt{\tau'}} + \frac{\sqrt{\tau'}}{2}\right) - \frac{2R-1}{2(1-R)} \exp[-R\eta - R(1-R)\tau\,] erfc\left[\frac{\eta}{2\sqrt{\tau'}} - (2R-1)\frac{\sqrt{\tau'}}{2}\right] \quad (13)$$

여기서,

$$\eta = \frac{A(\triangle P) y_1}{D}(1 - RB) \quad (14)$$

$$\tau' = \frac{A^2(\triangle P^2) y_1}{D}(1 - RB)^2 \quad (15)$$

위의 식에서 B가 감소하면 τ'가 증가한다. 그러므로 이 식은 B<<1에서 매우 유용하다. Mahlab 등(142)은 또 다른 solution에 대하여 유사한 해석을 하였다.

Nakano 등(5)은 일정 투과유속 대신에 일정 운전압력을 가정하여 비선형 대류확산 속도식을 해석하였다. 삼투압(B≥0)을 고려하고 용질의 분리막 완전배제(R=1)을 가정하여 Runge-Kutta 법을 이용하여 수치적으로 미분 방정식을 series expansion하여 해를 구하였다. B=0일 때 Dresner의 결과와 일치하였으나 B≠0 일 때 series solution은 더 작은 값으로 감소하였다. 그러므로 그들은 농도 profile에 대하여 적분법을 적용하였다. 본 농도 proflie은 η/a의 3차 다항식으로 근사화되며 이 때 $a(\tau')$는 시간에 따라 변하는 농도 경계층의 두께이다. 그들은 그 식들을 반복법으로 0 차 근사화를 시켜 적분법의 결과를 향상시켰다.

Liu 및 Williams(4)도 유사한 해석을 하였으나 이 경우 분리막은 비이상적(0 < R ≤1)이다. 그 결과는,

$$C = C_0 + (C_w - C_0)\left(1 - \frac{\eta}{a}\right)^3 \qquad \eta \le a$$
$$C = C_0 \qquad \eta > a \tag{16}$$

William(6)은 1-B << R, R=1 의 제한된 경우에 perturbation technique를 사용하였다. Liu 와 Williams는 그의 결과를 모든 R의 값으로 확장하였다.

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \frac{1-RB}{RB}\left[erfc\left(\frac{\eta'}{2\sqrt{\tau''}}\right) - e^{\eta'+\tau''}erfc\left(\frac{\eta'}{2\sqrt{\tau''}}\sqrt{\tau''}\right)\right] \tag{17}$$

여기서,

$$\eta' = \eta R, \qquad \tau'' = \tau R^2 \tag{18}$$

반복법을 이용하여 그들은 또한 $\tau'' \to \infty$, η는 고정, R=1인 경우의 점근해를 구하

였다. Liu 와 William(4)은 이 해석을 R > 1-B 로 확장하였다. Liu 와 William(4)이 언급한 이들 모든 해석은 시간의 어떤 범위내에서 실험 data와 잘 일치함을 보여준다. 그러나 이들 이론이 실험 결과와 10% 이내에서 일치하지 않는 시간의 중간 범위가 존재한다.

Bellucio 와 Pozzy(7)는 정확한 수치해와 근사 해석에서 이 문제를 해결하려고 시도하였다. 이들 두 해석은 서로 잘 일치함을 보여준다. 수치해를 실험값에 비교할 경우 시간의 중간범위의 값도 잘 일치함을 보여주었다.

ii) 층류흐름 시스템

flow system에 대한 이론적 처리가 UBCS에 비교하여 보다 복잡한데, 이것은 속도 profile이 고려되기 때문이다. 이것은 운동 방정식을 풀어야 함을 의미한다. 층류 역삼투 system에서 속도와 농도 경계층은 공급액 통로 영역의 입구에서 발달한다(Fig.2).

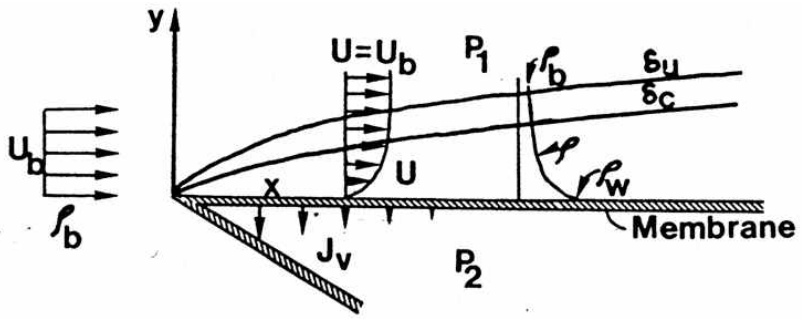


Fig. 2 막여과 표면에 따른 모멘텀 및 농도경계층의 발달

분자 확산이 느리기 때문에 농도 경계층은 속도 경계층보다 얇다. 그러나 만약 분리막 통로가 충분히 길다면 두 구배는 그것을 완전하게 채울 것이다. 그러므로 두 개의 다른 영역이 존재하는데 입구영역(entrance region)에서 농도 구배는 유체가 아랫쪽으로 움직일 때 증가하고 출구 영역(downstream region)은 전 통로에 걸쳐 구배가 확장된다.

Dresner(2)는 평행판 사이의 층류 흐름을 해석하였다. 그는 투과유속이 일정하다

고 가정하여 문제를 선형화 시켰다. 속도 profile은 통로 입구에서 완전 발달되었다고 보고 또한 용질의 완전 배제를 가정하였다. 속도 profile에 대한 Leveque simplification을 이용하여 Dresner는 농도 분극 modulus $\frac{C_w}{C_b}$에 대한 approximate closed form을 구하였다. 입구 영역에 대한 해는

$$\frac{C_w}{C_b} = 1 + 1.536\xi^{\frac{1}{3}} \qquad \xi \leq 0.02 \tag{19}$$

$$\frac{C_w}{C_b} = 1 + \xi + 5\left(1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{\xi}{3}}\right)\right) \qquad \xi > 0.02 \tag{20}$$

여기서 $\xi = \frac{J_v^3 h \cdot L}{3U_0 D^2}$ (21)

그리고 출구 영역에서

$$\frac{C_w}{C_b} = 1 + \frac{J_v^2 h^2}{3D^2} \tag{22}$$

식 (20)은 Gill 등(8)에 의해 층류 tube flow system으로 확장되었다.
Sherwood 등(9)은 Dresner와 동일한 system을 Graetz-type을 이용하여 해석하였으며 정확한 수치해와 매우 잘 일치하였다. Fisher 등(12)은 이 해석을 tube에서의 층류 흐름으로 확대하였다. 이 system은 또한 Gill 등(10)이 해석하였으나 투과유속이 변하는 system(nonlinear wall boundary conditions) 이다. perturbation series solution에 의해 얻어진 결과는 통로 입구로부터 짧은 거리에 대해 타당했다. Barian(11)은 이 asn제를 수치적으로 풀었으며 그의 결과는 Gill 등(10)의 해와 잘 일치하였다. 평행판 사이의 흐름에 대한 많은 해석은 이 밖에도 Sourirajan(13),

Hendricks and Williams(14), Doshi et al(15), Srinivasan and Tien (16,39), Liu(18,19), Dresner(20), and Bellucci and Esposito(21) 등이 있다. Sourirajan(13), Dresner(20) 및 Srinivasan과 Tien(22)는 tube 내부에서의 층류 흐름을 해석하였다. 이 geometry는 또한 Bansal et al(23), Tsao(24), Winograd et al(25) 및 Rao 와 Sirkas(26) 등의 다른 몇몇 연구자들도 사용하였다. hollow fiber reverse osmosis system 에 대하여 최초로 해석한 연구자는 Hermans(27) 및 Gill 과 Bansal(28-30) 이었다. 이후에 Danavati et al(31), Doshi et al(32), 및 Vinayak et al(33)등이 이 해석을 개선시켰다. 이것은 층류 흐름계에서 분리막 표면에서 고농도의 용질이 bulk solution과 경계층 사이의 심각한 밀도차를 유발할 수 있다는 점을 지적하였다. 이것은 부력 효과(buoyancy effects)로 인한 2차 자유 대류 흐름(secondary free convective flow)에 기인한다. Ramanadhan과 Gill(34)는 이 문제를 해석적으로 처리하였다. 그 결과는 자유대류가 속도 profile에 중대한 영향을 미칠 수 있음을 의미한다. Hendricks et al(35)과 Johnson(36)은 자유대류가 부력 효과의 존재에 기인함을 실험적으로 확인하였다. Derzansky와 Gill(37)은 laminar horizontal tube flow에서 부력의 효과를 분석하였다. 경계층에서 물질 전달을 Leveque type으로 가정하여 그들은 downstream 영역에 대해(about 16 diameter) 자유 및 강제 대류가 system의 거동을 제어한다는 것은 발견하였다. 그 결과 Raylaigh number의 항으로 나타낸 Sherwood number의 다음과 같은 관계를 얻는다.

$$Sh = 0.434\, Ra^{1/4} \qquad Re \simeq 540 \tag{23}$$

$$Sh = 0.485\, Ra^{1/4} \qquad Re > 980 \tag{24}$$

Chang 과 Guin(38)은 동일 system에 대해 Derzansky와 Gill의 분석을 연구하였다. 그 결과 무차원 투과유속(v_w)의 곱과 Raylaigh number가 약 7×10^3을 초과할 때 자유 전달은 중요한 전달 기구가 되었다. Sherwood number의 점근 Sh_∞ 와 의사 효과 전이길이(pseudo effective transition length) Z_{tr} (RO 공정에 효과를 미치는 자유대류가 존재하는 길이)의 관계는 다음과 같다.

$$Sh_{\infty} = 1.09(v_W Ra)^{0.166} \quad (25)$$

$$Z_{tr} = 1.19(v_W Ra)^{-0.166} \quad (26)$$

for $v_W Ra > 7 \times 10^3$

Srinivasan과 Tien(39)은 농도 분극과 염배제 parameter(R) 사이의 관계를 연구하였다. 적분 근사(integral approximation)와 수치해석을 이용하여 특별히 염 배제비로 나타나는 최대농도 분극의 존재를 확인하였다. 배제 parameter R의 값에서 최대 농도 분극은 축방향 거리에 따라 변화값을 갖는다. 최대 농도 분극이 발생하는 현상과 조건을 예측하기 위해 1차원 모델을 이용하였다. 해석적 해를 구하는데 있어서 분리막 특성과 운전 변수의 두 개의 parameter가 존재한다. 이들 두 parameter를 축으로 diagram을 작성함으로써 R의 임계값을 갖는 curve를 그릴 수 있으며 그 결과 최대 벽 농도(maximum wall concentration)을 나타낼 수 있다.

iii) 난류흐름 시스템

흐름이 난류일 경우 유체의 속도 분포는 보다 복잡해진다. Nernst film model로 지칭되는 이것은 Sherwood et al(9,40)과 Brian(41)의 흐름에 대하여 물질전달 문제를 푸는데 매우 간편하고 유용하다. 이 모델에 따르면 매우 얇은 층류 경막이 분리막 표면에 존재한다(Fig. 3). 층류 경막 바깥의 bulk 흐름은 난류이고 일정한 농도를 갖는다. 그러므로 농도 구배는 단지 층류 경막에서만 존재하며 따라서 물질전달에 대한 모든 저항은 이 경막에서만 존재한다고 본다. 이 모델을 성립시키는 다른 가정은 축대류(the axial convection)가 물질전달이 대류 및 확산에 의해 분리막 표면에 수직으로 일어나는 동안 무시된다는 것이다. 투과유속은 일정하고 어떤 curvature effect도 무시할 수 있는데 이것은 Schmidts number와 Reynolds number가 매우 커서 경막의 두께가 curvature의 반경에 비해 매우 작기 때문이다.

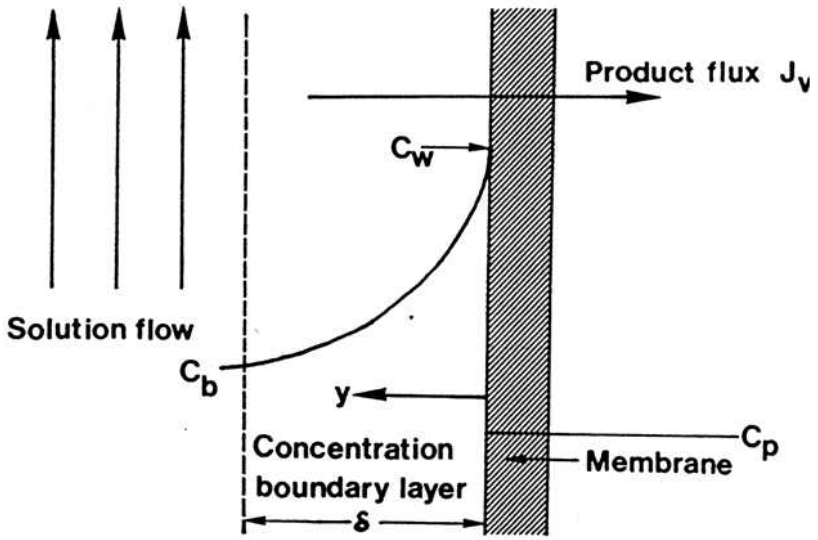


Fig. 3 역삼투막에서의 농도 profile

만약 분리막을 이상적인 반투과성이라고 가정하면 용질은 완전 배제될 수 있고 따라서 정상상태 용질에 대한 물질 수지는,

$$J_v D = D\frac{dC}{dy} \tag{27}$$

이것은 대류에 의한 분리막 표면으로의 용질의 흐름이 bulk로의 역확산 흐름에 의한 상쇄수지(counterbalance)임을 의미한다. 경계층 δ에서 적분하면

$$\frac{C_w}{C_b} = \exp\left(\frac{J_v\delta}{D}\right) \tag{28}$$

경막 두께 δ는 미지수이므로 δ 대신에 물질전달계수(k)를 사용할 수 있는데, k는 다음과 같이 정의된다.

$$k = \frac{D}{\delta} \tag{29}$$

이 식을 식 (26)에 대입하면

$$\frac{C_w}{C_b} = \exp\frac{J_v}{k} \tag{30}$$

k의 이 정의식은 channel 벽을 통한 흐름이 존재하지 않을 경우 유효하지만 그러나 이 경우, 물질전달계수는 RO 공정에서 발견되는 상대적으로 낮은 투과유속에서 사용할 수 있다. channel 형태에 따른 물질전달계수의 보정은 문헌에 나타나 있으며 종종 다음 식에 따라 k 와 관련되는 Chilton-Colburn J-factor를 사용하는 것이 편리하다.

$$J = \frac{kSc^{\frac{2}{3}}}{U_b} \tag{31}$$

여러 channel 형태에서 난류 흐름(no eddy diffusion)에 대하여 Chilton-Colburn factor는 실험적 보정으로 주어진다. 즉,

$$J = \frac{f}{2} \tag{32}$$

여기서 f는 Fanning 마찰계수이다.
식(29)와 (30)을 식 (28)에 대입하면

$$\frac{C_w}{C_b} = \exp\frac{2J_v Sc^{2/3}}{f\,U_b} \tag{33}$$

Fanning 마찰계수 f는 Reynolds number의 함수로 나타낸 Blasius 보정(1)에 따라

주어진다.

$$f = 0.08 Re^{-1/4} \tag{34}$$

또는 다른 유용한 보정(correlation)들이 문헌 42에 나타나 있다.

만약 분리막이 비이상적 반투과성(R<1)이라면 용질 투과 flux가 경계층에 대한 물질 수지식에 포함되어야 한다. 이 경우 식 (25)는

$$D = \frac{dC}{dy} + J_v C - J_v C_w (1 - R) = 0 \tag{35}$$

적분하면

$$\frac{C_w}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J_v \delta}{D}\right)}{R + (1 - R)\exp\left(\frac{J_v \delta}{D}\right)} \tag{36}$$

식 (29)와 (30)을 식 (34)에 대입하면

$$\frac{C_w}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{2 J_v Sc^{2/3}}{f U_b}\right)}{R + (1 - R)\exp\left(\frac{2 J_v Sc^{2/3}}{f U_b}\right)} \tag{37}$$

경막 이론은 경계층 내에서 eddy 확상이 존재하지 않는다는 오류를 가진 단순화를 포함한다. Gill 등(8)은 eddy 확산을 고려하여 해석하였다. eddy 확산도에 대한 Gill과 Scher(43)의 식을 사용하여 다움과 같은 최종식을 얻을 수 있다.

$$\frac{C_w}{C_b} = \frac{\exp\left[\frac{\pi J_w Sc^{0.75}}{2 n_1 f^{0.5} U_b}\right]}{R + (1-R)\exp\left[\frac{\pi J_w Sc^{0.75}}{2 n_1 f 0.5 U_b}\right]} \quad (38)$$

이 식은 본질적으로 낮은 Reynolds number를 제외하고 식(35)와 같은 결과를 보여준다. Thomas(75)도 eddy 확산도를 포함하는 해석적인 해를 구하였다. 이들 결과를 비교할 때 잘 일치함을 보였다.

2.1.2. 한외여과막 공정

한외여과 공정에서 농도 분극의 발생은 역삼투와 같은 기구이다. 물질 전달 기구는 동일한 원리에 의해 지배 받으며 따라서 문제를 풀기 위한 기본방정식은 동일하다. 그러나 한외여과 공정에서 그것은 먼저 농축되는 macromolecule의 특성을 또다른 중요한 인자로 고려하여야 한다. 이 경우 macromolecular solution의 다음과 같은 특성이 매우 중요하다.

1) 고농도에서의 점도
2) 저농도에서의 자기확산(self-diffusivity)
3) 삼투압
4) 고농도에서 형성되는 젤층

오늘날 가장 폭넓게 받아들여지는 모델은 gel-polarization model로 이것은 경막이론의 원리에 기초한다(Fig. 4). 이 gel-polarization model은 다음과 같이 두 개의 영역으로 나눌 수 있다.

1) 농도 분극 modulus $\frac{C_w}{C_b}$ 가 충분히 작은 곳에서는 벽에서의 농도가 gel에서의 농도보다 작다.

2. $\frac{C_w}{C_b}$가 충분히 큰 곳에서는 벽에서의 농도가 gel에서의 농도 C_g와 동일하다.

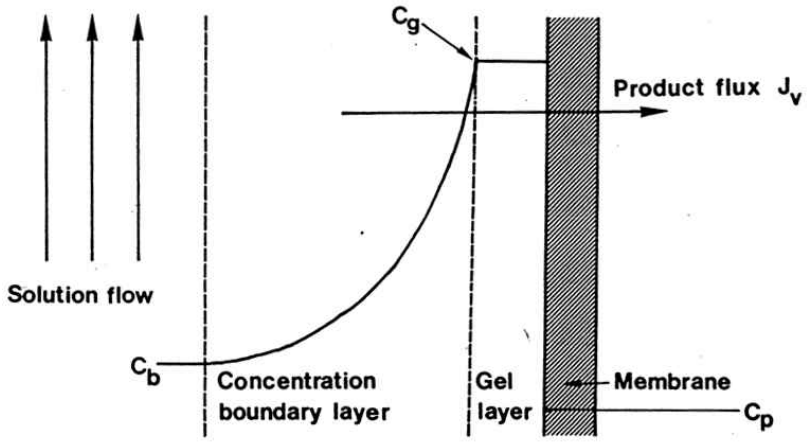


Fig.4 젤 분극된 한외여과막에서의 농도 profile

첫 번째 영역에서의 해석은 역삼투에 대한 경막 이론과 흡사하며 다음 식과 같이 주어진다.

$$J_v = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_w}{C_b} = k \ln \frac{C_w}{C_b} \tag{39}$$

두 번째 영역에서 벽의 농도는 한계 gel 농도에 도달하는데 이 gel 농도는 도달할 수 있는 최대 농도이다. 용질이 더 많이 축적되는 모든 경우 분리막 표면에서 gel 층이 두꺼워진다. 이것은 저항을 증가시켜 bulk로의 macromolecule의 대류 역확산이 평형을 이루기 전까지 투과유속을 감소시킨다. 이것은 벽에서의 농도가 gel에서의 농도에 도달할 때 주어진 bulk 농도와 물질전달 계수에 대해 정상상태 투과유속이 일정해짐을 의미하며 이 경우 식(37)에 C_w 대신에 C_g 를 대입할 수 있다.

$$J_v = k \ln \frac{C_g}{C_b} \tag{40}$$

다시 말해서 투과유속은 표면에서 bulk로의 역전달속도(back-transport rate)에 완전 지배를 받는다. 이것은 정상상태 조건에서 역전달속도를 증가시키지 않고 투과유속을 증가시키는 어떠한 인자도 없음을 의미한다. 이것은 초기에 flux가 압력에 대하여 선형적으로 증가하다가 독립적으로 되는 이유를 설명한다.

층류 흐름과 농도 profile이 발달되었을 때 물질전달계수를 추정하기 위해 Leveque solution을 사용한다. 모든 thin-channel length에 대하여 Leveque solution은(44)

$$Sh = \frac{kd_h}{D_s} = 1.62\left(ReSc\frac{d_h}{L}\right)^{0.33} \tag{41}$$

여기서 d_h 는 수력학적 반지름(equivalent hydraulic diameter)이다.

혹은 $k = 1.62\left(\frac{U_b D^2}{d_h L}\right)^{1/3}$ (42)

이 식을 식 (39)에 대입하면

$$J_v = 1.67\left(\frac{U_b D^2}{d_h L}\right)^{0.33} \ln\frac{C_g}{C_b} \tag{43}$$

이 식으로부터 투과유속은 공급액 속도가 증가할수록 channel 길이가 감소할수록 증가한다. 좁은 유로에서 난류 흐름에 대해 물질전달계수는 다음 식으로 주어진다.

$$Sh = \frac{kd_h}{D} = ARe^a Sc^b \tag{44}$$

여기서, A, a 및 b는 상수로서 실험적으로 결정된다.

이 gel-polarization model을 Michaels(45)이 처음으로 제시하였다. Blatt et al(46)이 압력에 독립적인 gel-polarized 영역의 존재를 확인하였다. 실험 data와 정성적으로는 매우 잘 일치하였으나 정량적인 예측에서는 불충분하였다. Porter(44)는 gel-polarization theory 와 실험 data사이의 차이에 대해 논하였다. 그는 colloidal suspension의 한외여과시 발생하는 큰 차이를 tubular pinch effect로 설명하려고 시도하였다. 이 현상은 colloid 입자의 전단유도 반경방출(shear-induced radial migration)로서 분리막 표면으로부터 역전달에 의한 증가를 갖는다. Shen과 Probstein(75)은 이론과 실험 사이의 차이가 농도경계층에서 분리막 표면으로 macromolecule 용액의 다양한 전달 특성에 의존할 것이라는 것을 고려하였다. 이론적 해석에서 이러한 고려는 농도 의존성인 확산도와 점도로 이루어져 있다. 결과적으로 점도의 농도 의존성은 한계유속(limiting flux)미치는 영향이 적지만 농도의 확산도 의존성은 무시할 수 없다. Probstein 등(76)은 적분법(integral method)을 통해 gel-polarized 영역에서 flux를 정의하는 적절한 확산도를 bulk 농도보다 gel화 되는 농도에서 구하였다. 이것은 식(40)에서 bulk 농도에서 추정되는 확산계수가 gel 농도에서 추정할 수 있음을 의미하며 그 식은 다음과 같다.

$$J_V = 1.62\left(\frac{U_b D_g^2}{d_h L}\right)^{\frac{1}{3}} \ln\frac{C_g}{C_b} \tag{45}$$

해석적 결과와 실험 data를 비교할 경우 이들은 잘 일치함을 보여준다. Trettin과 Doshi(47)는 이론과 실험의 불일치는 경막 이론(film theory)의 부정확성에 기인한다고 주장하였다. 그들은 물질수지식을 풀기 위해 적분법 대신에 사용하였다.

$$U\frac{dC}{dx} + V\frac{dC}{dy} = \frac{d}{dy}\left(D\frac{dC}{dy}\right) \tag{46}$$

선형 축속도(linear axial velocity)와 2차 다항식의 농도 profile을 가정하여 그들은

다음과 같이 무차원 변수로 표현되는 폐쇄형 해(closed form solution)를 최종적으로 얻는다.

$$V_w = \frac{F_g^{-1}}{F_g}[KF_g]^{\frac{1}{2}}(\overline{D_g})^{\frac{2}{3}} \tag{47}$$

여기서,

$$V_w = |V_v|_L \left(\frac{D_b a}{3x}\right)^{-\frac{1}{3}} \tag{48}$$

F_g = concentration polarization modulus, $\frac{C_g}{C_b}$

$$\overline{D_g} = \frac{D_g}{D_b} \tag{49}$$

$$a = \frac{3U_b}{h} \tag{50}$$

$$K = \frac{2n^2}{(n+1)(n+2)} \qquad n = f(F_g) \tag{51}$$

이 식은 $n=2$, $K=\frac{2}{3}$ 일 때, Probstein 등(76)이 제시한 식과 동일하다. 식(45)와 물질수지식 (44)의 정확한 수치해석과는 1% 이내 오차 범위에서 일치한다. 실험 data와 비교하지는 않았다. 그들은 flux 와 C_g/C_b 그림에서 일정한 유체 특성하 exact solution과 gel-polarization model을 비교하였다. 이 비교는 $C_g/C_b<4$ 에서 매우 잘 일치하였으나 $C_g/C_b>4$ (즉 더 낮은 bulk 농도)에서 exact solution이 더 높은 flux를 갖는다. 이 결과로부터 그들은 bulk의 농도가 낮을 경우(C_g/C_b가 높은 값) gel-polarization 이론을 사용하여 gel 농도를 구하기 위해 외삽을 사용한다면 매우 높은 오차가 내재되어 있을 수 있다고 지적하였다. 따라서 그들은 이 방법은 $C_g/C_b<4$에서 사용해야 한다고 하였다. 언제나 이것은 C_g 를 구하기 위한 독립적인 방법으로 사용이 가능할 것이다.

Kozinski 와 Lighfoot(48)은 투과 회전(permeable rotating) disk에 관해 2차원 정지 흐름(two dimensional stagnation flow)을 해석하였다. gel-polarization 이론과 달리 macromolecular 용액의 한외여과에 있어 삼투압(osmotic pressure)은 한외여과 모델에서 중요한 인자임을 보여준다. 한외여과 공정에서 삼투압의 효과는 또한 Goldsmith(49)와 Carter 및 Newick(50)에 의해 지적되었다. Dejmek(51)는 한외여과에서 삼투압과 수력학적 저항(hydraulic resistance)저항의 상대적인 영향을 결정하기 위해 운전압력을 단계적으로 변화시키는 실험 방법을 제시하였다. Albumin의 한외여과에 대한 그의 결과는 hydraulic model(gel-polarization theory)을 지지하였다. gel-polarization model이 실험적 data와 정성적으로 잘 일치함에도 불구하고 실험에서는 이론에서 예측할 수 없는 몇가지 점이 나타난다.

가장 일반적인 현상으로 다음과 같은 것들이 있다.

1) 시간에 따라 투과유속의 감소가 느려진다.

2) 공급용액 농도에 있어서의 감소가 투과 flux에 있어서의 증가와 일치하지 않는다.

3) macrosolute의 농도 분극이나 오염에 의한 투과도의 감소는 화학세척에도 불구하고 회복되지 않는다.

4) 한외여과 분리막의 용질 배제거동의 변화는 macrosolute 용액에 의한다.

이들 모든 차이는 고-액 계면현상을 포함하여 미답 상태로 많은 의문점을 보여준다.

2.2. 농도분극의 측정

농도 분극의 영향을 관찰하기 위한 많은 실험이 진행되었으며 이것은 대부분 투과 flux의 감소와 배제 특성 변화의 형태로 되었다. 초기 많은 이론적 해석은 투과 flux의 현상과 예측을 설명하기 위한 model을 구하기 위해서였다. 이들 model의 타당성을 test하기 위한 많은 직간접적 연구가 제한을 받았다. Liu 와 Williams(4)는 untsirred batch cell에서 지점(pointwise)의 염농도를 측정하기 위해

electrical coductivity microprobe를 사용하였으며 이론들과 잘 일치함을 보여주었다. Hendricks과 Williams(14)는 같은 기법으로 유로가 좁은 두 평행판 사이의 층류 흐름에 대하여 농도 profile을 측정하였다. 더 작은 반경을 갖는 probe를 사용하여 그들은 20㎛에서 분리막까지의 농도 구배를 측정할 수 있었다. Reynolds number 1600 이상에서 매우 얇은 확산경계층에 대하여 이 방법으로 측정하였다. 그들은 이론값과 실험값 사이의 수긍할만한 일치를 보였다. Goldsmith와 Lolachi(52)는 Nernstian fashion에서 염소 이온으로 대표되는 Ag-AgCl electrode를 사용하여 batch cell과 annulus에서 농도 profile을 측정하였다. 이론과 실험의 비교결과 unstirred batch cell과 annulus의 입구 영역에서 좋은 일치를 보였는데 후자의 경우 평판과 tube에 대한 이론을 비교한 것이다. 출구 영역(downstream region)에 대해 annulus의 실험 결과는 평판에 대한 계산값보다 현저히 낮았다. 그러나 tube 형태의 이론값과 비교할 때 그들은 잘 일치하였다. Welider(53)는 몇몇 다른 용질에 대한 unstirred batch cell에서 농도 분극을 측정하기 위해 holographic interferometry를 사용하였다. Johnson(36)은 자연대류(natural convection)하 역삼투 system에서 농도 profile을 측정하기 위해 광원으로 helium-neon laser를 가진 interferometer를 사용하였다. 그의 결과는 Johnson과 Acrivos(54)에 의해 제시된 수학적 모델을 잘 만족시켰다. interferometer의 주 제한은 큰 농도 구배를 측정하는 경우 light beam의 반사에 의해 심각한 오차가 발생할 수 있다는 점이다. Mahlab 등(142,143)은 unstirred batch cell에서 염의 농도 구배를 측정하기 위해 interferometer를 사용하였다. 그들은 매우 묽은 농도에서조차 ray bending effect가 결과의 정확성에 심각한 영향을 미칠 수 있다고 지적하였다. 반사된 beam의 광선 추적에 의한 이론적 분석이 제시되고 있고 data를 분석하기 위해 사용되고 있다.

2.3. 농도분극 제어방법

농도 분극은 분리막 표면으로 용질의 대류 확산 때문에 발생한다. 따라서 이것은 분리막 표면에서 용질 입자를 감소시킬 수 있도록 어떤 수단을 이용하여 bulk 용

액으로 용질의 역확산을 증가시키는 것이 중요하다. 이 문제를 해결하기 위한 가장 일반적인 방법은 분리막 표면에 걸쳐 공급액이 tangent 흐름을 갖도록 분리막 modulation을 하는 것이다. 흐름은 난류이거나 높은 전단응력을 갖는 층류이다. 상업적으로 이용되는 가장 일반적인 형태의 모듈이 다음과 같다.

1) 관형 : 분리막은 tube의 안쪽이고 공급액은 난류 흐름을 발생시킬 수 잇을 정도로 높은 유속하에서 재순환된다.

2) 판틀형 : module화가 매우 잘 되어 공급액은 두 평판 사이의 좁은 유로를 흐르며, 분리막은 유로의 한쪽 혹은 양쪽에 존재한다. 이 경우 흐름은 층류이다.

3) 실관막 : 이 형태의 모듈은 매우 가는 관의 다발로 이루어져 있으며 분리막은 분리막 재료로만 이루어져 있고 지지체는 필요없다. 활성층은 관의 안쪽이거나 바깥쪽이다.

4) 나권형 : 이 module은 각 부분에 분리막과 더불어 평판의 porous 지지체로 만들어진다. 이 평판은 중앙의 관으로 연결되어 있고 분리막 사이의 적당한 거리를 유지하기 위해 spacer와 함께 중앙관에 감겨있다. 공급액은 감겨진 원통형을 따라 축방향으로 흐르고 투과수 흐름은 중앙관을 향해 흐른다.

지난 몇 년 동안 이들 전통적인 module을 단순하게 변형시켜 왔는데 평판을 잎모양으로 design하거나 공급액이 중앙의 관으로 휘돌아 tangent 흐름을 갖도록 나권형 모듈을 설계하기도 하였다. 또다른 변형된 형태로서 공급액 유로에 난류 촉진체로서 몇가지의 삽입체를 삽입하였다. 예를 들어 static mixer나 spiral wire, fluidized bed 등이 그것이다. 이들 난류 촉진체의 주된 목적은 분리막 표면으로의 강제 흐름에 의한 분리막 운전시 요구되는 에너지를 감소시키기 위한 것이며 낮은 순환 속도 하에서도 효과적인 물질전달에 도달하도록 하기 위한 것이다. 이러한 실험은 종종 유로가 비어있는 경우와 비교하여 난류 촉진체가 동일한 공급액 속도를 줄 때 더 높은 투과 flux를 갖는다(46, 55-63). 이것은 그러나 분리막 표면으로부터 점착 물질의 제거에 기인한 오염의 감소에 의한 것인지 농도 경계층의 감소에 의한 것인지 명확하지 않다. 농도 경계층을 깨뜨리기 위해 Shaw 등(64)은 분리막을 생산성이 증가하고 생성물의 염분이 감소하는 비배제부

(non-rejecting section)로 대치하는 모듈을 사용하였다. Kennedy 등(66,67)은 RO에서 분리막 공급액에 pulse를 가함으로서 물질전달계수가 현저히 증가함을 보였다. Thayer 등(68)은 또다른 기법을 사용하였는데 그들은 공급액의 움직임을 전후로 주기적으로 바꿈으로서 분리막 표면을 청소하였다. stirred system에서 얻어진 결과와 비교하여 물질전달계수값은 3이상의 인자로 증가하였으며 분리 성능의 개선 효과도 또한 관찰되었다.

여러 종류의 module이 최근에 개발되었으며 이들은 분리막 그 자체 혹은 분리막에 평행한 표면이 회전하는 원리에 기초하였다. 이들 중 한가지 방법은 모듈을 통한 공급액 흐름이 독립적인 흐름 조건을 가질 수 있었다. 이들 회전 모듈 중의 하나는 concentric cylinder 쌍으로 만들어져 있는데 내부 원통은 회전하면서 반투과성의 분리막 작용을 한다. 어떤 Tayler 와류 환경하에 흐름은 일차의 고전단응력 흐름 사이에 회전하는 annulus 내부에 regular toroidal vorticites를 가지는 2차 흐름이 존재하는 annulus로 형성되어 있어 물질전달을 현저히 증가시킬 수 있다. Lopez(65)는 그의 최근 출판 논문에서 이러한 조건하의 모듈에서 macromolecular gel layer와 농도 경계층을 완전히 제거될 수 있다고 주장하였다.

2.4. 농도분극의 응용

농도 분극의 문제를 해결하기 위해서 배제된 용질을 분리막 표면으로부터 bulk 용액으로의 전달을 증가시키는 방법을 취했는데 이러한 공정의 최종 목표는 묽은 용액을 고농도로 농축하는 것이다. 이것은 bulk 용액으로부터 고농축된 생성물을 분리할 수 있는지 의문시되어 왔다. Lee와 Lightfood(69)은 경계층에서 skim을 제거할 경우 가능하다고 보았다. 그들은 이 문제를 이론적으로 처리하였으며 매우 가능성 있는 결과를 얻었다. 모든 실질적인 실험에서 문헌 (65, 70)에서 알려진 바와 같이 비록 성공은 하지 못하였을지라도 희망은 있다. 이것은 대부분 설계와 모듈의 제작과 같은 기술적인 어려움에 의존한다.

또다른 흥미로운 방법으로 농도 분극을 만들어 사용하는 것으로 효소 고정화 기술과 결합되어진다(71-74). 이 경우 농도 분극에 기인하는 분리막 표면에서의 gel

층의 형성은 간단한 효소 고정화 기술의 근간으로 사용된다. 여기에는 세가지의 서로 다른 가능성이 존재한다. 즉,

1) 단지 효소만이 공급용액에 있으므로 형성된 gel은 순수 효소로 구성된다.

2) 공급용액은 효소와 불활성 단백질을 포함하므로 효소는 불활성 단백질과 co-gel을 형성한다.

3) 효소는 gel화되기 전 불활성 단백질과 co-crosslink를 한다.

방법 2와 3은 종종 효소가 고가인 경우 적은 효소 양으로 낮은 효소 농도에서 분리막 표면에 gel 농도를 형성할 수 있는 잇점이 있다. 용해성 효소 system과 비교하여 이 고정화 system은 연속 공정에 대한 응용 외에도 많은 장점을 가진다. 생성물에 의한 효소 저해와 같은 문제에서 기질과 생성물로부터 효소의 분리와 정제는 이러한 고정화 기술에 의해 쉽게 해결될 수 있다. 기질이 매우 묽고 기질에 대하여 분리막이 높은 배제율을 갖는 반면 생성물이 완전 투과할 경우 보다 뛰어난 장점을 얻을 수 있다. 이 경우 효소는 농도 분극으로 인해 형성되는 공급액보다 더높은 기질 농도에서 작용하며 이 때 형성되는 농도 분극층에서는 기질과 생성물의 분리가 일어난다. 그러나 이 고정화 방법에는 용해성 효소 system (soluble enzyme system)에 비해 몇몇 부정적 요인도 있다. 즉, 효소가 독립적으로 존재하는 경우와 비교하여 gel화 되어 있을 경우 활성도(activity)가 동일한지에 대하여 확신할 수 없다. 활성도는 gel이 형성되는 방법에 의존하기도 한다. 만약 gel 층 내에서의 농도 profile이 공급액 내의 기질 농도 보다 낮게 형성된다면 또 다른 문제가 발생한다.

3. 막오염

3.1. 오염물의 종류

초기에 막오염(fouling)은 대부분 분리막 공정에서 투과 flux에 부정적 효과를 주는 현상으로 설명하였다. Fenton-May(78), Wiley 등(79)은 pulp와 paper effluent를 각각 처리하였고 Peri와 Dunkely(80), Peri와 Pompei(81)는 각각 whey와 milk

를 여과하여 이러한 결론을 내렸다. Dejmek(51) 일반적인 오염 현상에 대해 총설하였으며, Sammon과 Stringer(82), Belfort(83)는 수처리시 오염에 대하여 총설하였다. 오염물질에 대한 분석은 자주 대략적으로 이루어졌으며 대부분 오염에 영향을 미치는 정확한 성분을 분석하기보다 그 성분이 포함된 그룹에 따라서 특징지워졌다. 이러한 내용을 Table 3.1에 나타내었다.

Lee와 Merson(104)에 의해 오염에 대해 보다 상세한 접근이 있었다. 그들은 scanning electron microscope으로 부드러운 백색 치즈(cottage cheese)에 의한 오염 성분을 연구하였다. ɣ-globulin은 porous matrix 내에서 granle을 형성하였다. β-lactoglobulin과 bovine serum albumin(BSA)는 얇은 막(sheet)을 형성하거나 수직 성장(stand)을 하였다. α-lactalbulmin은 매끄러운 구형 입자를 형성하였다. 투과액의 연구로부터 β-lactglobulin과 ɣ-globulin이 오염의 대종을 이루는 원인으로 나타났다. Lee(105)와 Hickey(106)는 또한 β-lactglobulin이 주요 원인으로 결론지었다. 그들은 그러나 어떤 mechanism으로도 오염을 감소시킬 수 없었다. 이것은 첫째로 공급액의 구성물질이 단일로 이루어진 것으로 Lee 등에 의해 연속적으로 출판된 논문이었다.

3.2. 막오염 영향인자

3.2.1. 분리막-용질 상호작용

전 장의 예시는 대부분 일반적인 축적인지 특정한 물질의 축적인지 또는 대략적인 기공폐쇄(pore blocking)인지 선택된 공정인지에 대한 암시 없이 분리막 표면에 축적된 물질을 규명하는 노력에 맞추어져 있었으며 또한 오염과정이 1단계인지 다중 단계인지에 대한 의문도 존재하였다. 오염의 대표적인 상호 작용력(interaction)은 순전히 화학적 성질에 있을 것이다. 그것은 cellulose acetate 분리막의 문제로 잘 알려진 분리막 재질의 수화의 문제이다(Kesting, 107). 그것은 또한 용질과 분리막 사이의 화학 반응을 포함하는데 Jonsson(108)은 sulphite liquors의 경우 심각한 flux를 감소를 야기한다고 보고 하였다. 대치된 phenol을 이러한 경우로 제시하였다.

Table 3.1. Description of fouling phenomena and foulants.

Foulant	Source	Author
Heavy metal oxides bacterial slimes $CaSO_4$, $CaCO_3$ Organic and inorganic colloids		Leiserson(84)
Iron	water, sewage treatment including iron coagulation	Kuiper et al(85) Cruver & Nusbaum(86) McCutchan & Johnson(87) Grover & Delve(88)
Corrosion products	stainless steel test loop	Carter et al(89) Agrawal et al(90)
Microbial slime	wasterwater from sulphite pulping of wood	Wiley et al(79)
$CaSO_4$	alumtreated sand filtered primary effluent	Feuerstein et el(91)
	Sulfuric acid, pH-adjusted primary sewage	Feuerstein(92)
	Polluted surface water	Beckman et al(93)
Casein	whey	Lim et al(94)
Polyhydroxy aromatics	wastewater	Cruver & Nusbaum(86)
Organic acid & polysacharides	polluted surface water	Beckman et al(93)
Protein	milk	Glover & Brooke(95)
Organic material	simulated brackish water	Minturn(96)
Organics	plating wastes	Bevege et al(97)
Calciumphosphate complex	whey	Hayes et al(98)
Ca, P, organic material	tricking filter effluent	Bashow et al(99)
Pectin and insoluble cellulose-like material	maradin juice	Watanabe et al(100)
Dissolved organic material	secondary sewage effluent	Winfield(101)
Oil	oily bilge water	Jackson et al(102) Bhattacharyya et al(103)
Calcium salt and humic acid	surface water and sewage	Sammon & Stringer(82)

순수하게 물리적인 상호작용력이 기계적 효과인 압밀화의 방법으로 일어난다. 그러나 분리막 여과에서 고려되어야할 문제의 대부분은 물리-화학적 이유를 갖는다

(Kesting, 107). 이들은 용질-분리막 system에서 원자나 분자에 있어서 전자 분포의 차이로부터 유래한다. 이것은 여러 형태의 결합 즉, 이온-이온, 이온-쌍극자, 쌍극자-쌍극자 결합이 형성될 가능성을 제시한다. 수소결합도 가능하다(Deanin, 109). Michaels 등(110)은 polyvinyl methyl ether를 공급액에 소량 첨가할 경우 약간의 flux 감소와 함께 염 배제율이 증가한다는 것을 발견하였다. Busy와 Ingham(111)은 poly ethylene glycol의 배제율을 향상시키기 위하여 소량의 plasma protein을 첨가하였다. 분리막을 덮는 단백질 때문에 용질-분리막 상호작용력이 존재한다고 믿고 있으며 종종 이 경우가 식품공정에서 일어난다.

상호작용력의 종류가 무엇인지 밝혀내기 위하여 많은 노력이 있었으며, 특정 혹은 비특정적 실험이 수행되었다. 특정적 실험의 결과 내린 결론으로 하나 혹은 그 이상의 부가적 단계에 의해 “nucleation"의 발생이다.

Palmer 등(112)은 CA 분리막을 이용하여 비이온, 음이온, 양이온 계면활성제 및 비이온성 용질을 함유하는 용액을 한외여과 하였다. 그들은 특정한 용질-분리막 상호작용력이 낮은 용질 농도에서 일어난다고 결론지었다.

Hopfenberg 등(113)은 유사한 실험을 다양한 계면활성제와 다른 비이온성 용질에 대해 수행하였다. 그들은 이온 특성, 용질 분자의 표면 활성 및 분리막 표면전하와 같은 인자가 오염 여부와 오염 정도에 중요한 요인이 된다고 결론지었다.

Pristoupil 등(114)은 PVC 분리막에 고정화된 단백질 film의 형성을 설명하였으며 그것은 CH_2-CHCl의 그룹화로서 짧은 범위의 상홍작용력(short-range interation)에 의해 고정화 되었을 거라고 추정하였다. 단백질은 완전히 uncoil되지 않는다.

Jackson(102)은 분리막 오염을 제어하는 nucleation-growth 기구를 발견하였다. nucleation은 작은 colloidal ionhydoxide 입자에 의해 이루어지며 입자의 크기가 작을수록 투과 flux가 증가할수록 빨리 이루어진다. pH 는 입자 크기에 영향을 미친다. 즉, 등전점(isoelectric point) 근처에서의 coagulation은 매우 큰 입자의 형성으로 되고 이 입자는 분리막에 접근하여 nucleation site와 성장을 제거한다.

Battacharyya 등(103)은 oily bilge water, synthetic lubricating oil 및 증류수에 존재하는 nonionic detergent로 non-cellulose acetate 분리막에서의 오염을 연구하였

다. detergent-water system은 flux를 감소시키는 detergent-membrane 상호작용력이 가역적이었다. 이 system은 또한 표면 오염에 oil을 함유한다.

Winters와 Isquith(115)는 어떤 경우 다음과 같은 일련의 과정을 통해 미세오염(microfouling)이 발생한다고 하였다. 1) 매우 큰 분자량 물질의 급속한 흡착과 저분자량 물질의 농축에 의한 표면의 화학적 조건. 2) 박테리아에 의한 접근과 이민(attachment and coloniation) 3) 다른 미생물에 의한 colonization. 4) debris, detritus 및 inorganic 입자의 축적. 접착 유도 고분자 재료(adhesion-inducing polymeric material)는 매우 낮은 농도에서 활동성을 갖는 glycoprotein polymer이다.

Ingham과 Busby(111)는 공급용액에 albumin을 연속적으로 첨가하였을 때 gel 형성에 기인하는 투과 flux의 감소와 protein의 흡착에 의한 투과 flux의 감소를 구분하였다. 0.01 mg/ml 이하에서 흡착이 일어났고 0.1 mg/ml 이상에서 gel 층이 형성되기 시작하였다.

Howell 등(116)은 일정 시간으로 구분하여 3단계 공정으로 한외여과 공정을 설명하였다. 첫단계는 5초 이하로 유사 정상상태 농도 profile은 계면에 도달하게 된다. 두 번째 단계는 10분으로 분리막 표면에 용질 흡착이 일어난다. 세 번째 단계는 표면 gel이 형성되어 반응기구에 의해 지배받는다.

여러 총설 문헌에서 오염을 일으키는 수많은 중요인자들 예컨대 분리막 특성, 용질의 특성 및 공정 변수 등을 지적한다. 그들은 bulk 용액의 염농도와 pH에 의한 영향의 정도에 대해서도 농의하였다.

3.2.2. 분리막 특성

다른 조성을 갖는 분리막은 동일한 상황에서도 다른 방법이 적용된다. 예를 들어 Lee(105)는 세가지 분리막의 단층 습도 함유량(monolayer moisture content)- 소수성(hydrophobicity)을 반영한-을 분석하였다. 그러나 flux와 monolayer moisture 사이에는 어떠한 상관관계도 발견하지 못했다.

Eykamp(117), Lee(105)와 많은 다른 연구자들은 cellulose acetate 분리막이

protein 공정시 적어도 non-cellulose 분리막보다 오염이 적다는 것을 밝혔다. 이러한 차이의 원인은 무엇인가? 분리막은 많은 서로 다른 양상을 갖는다. Freeman(118)은 비대칭 한외여과 분리막으로 전하운동론(electrokinetic) 실험을 수행하여 pore size, pore shape, pore frequency 및 zetapotential 이 중요한 특성임을 결론지었다. Kaneko 등(119)에 따르면 zeta potential은 용질, 생산온도 및 용질 농도에 따라 다르다. pore에 대한 정보도 또한 용질이 노출된 실제 표면이 얼마나 크게 존재하는지 제공한다.

또다른 중요한 특성으로 surface tension, surface charge, surface potential 이 있으며 이들 모두는 분리막의 실제 조성으로부터 도출된다.

Lee(105)는 세가지 형태의 분리막을 나타내었는데 다음과 같은 방법을 사용하였다. polysulfone은 diphenylen sulphone 반복 단위로 특징되어진다(Fig. 5).

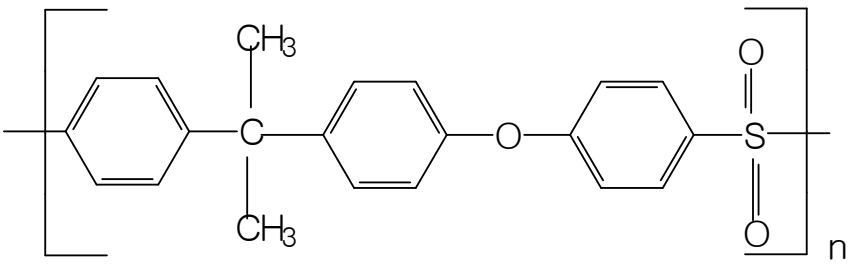
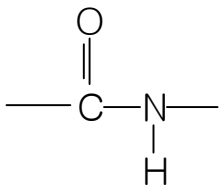


Fig. 5 Polysulfone 구조

-SO_2의 산소 분자는 주게(donate)로서 두 개의 비공유 전자(unshared electron)를 가지는데 용매나 용질 분자와 강한 수소 결합을 형성한다.

polyamide 분리막은 amide group



에 의해 linked 된 hydrocarbon의 반복 단위로 이루어져 있다

(Fig. 6).

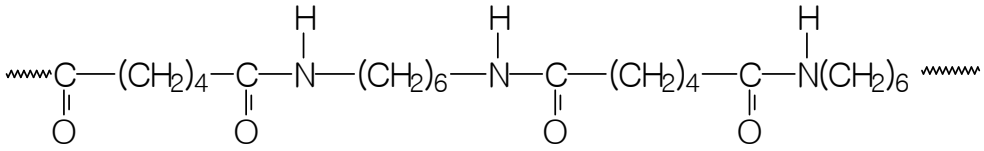


Fig. 6 Polyamide의 sequence

amide 결합은 높은 surface energy와 surface tension을 갖는데 수소결합 형태를 다량 함유하므로써 갖는 polarity 때문이다.

cellulose acetate(CA)분리막은 acetylated D-glucose 단위를 갖는다(Fig. 7).

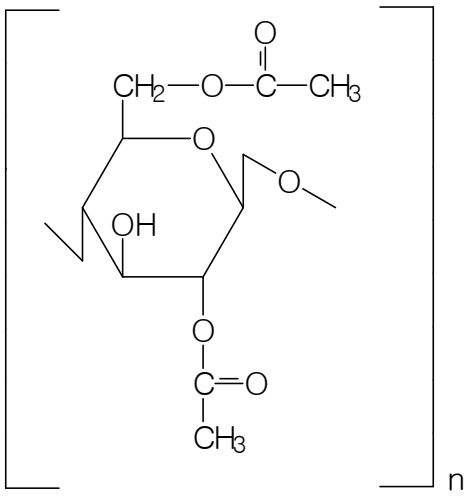


Fig. 7. cellulose acetate.

전자 구름의 편중분포(uneven distribution of electron clouds)로 인해 형성되는 polarity는 charge density, dipole moment 및 수소결합 형성 용량으로 나타내어진다. 상호 작용력이 극성 성분에서 일어날 것으로 예견된다.

cohesive force로 감지되는 상호 작용력은 solubility factor 즉, 분리막에 대한 여

러 종(species)의 chemical affinity로 변환된다.

3.2.3. 염의 영향

염은 1)오염물의 용해도, 2) 분리막과의 상호작용 또는 3) 삼투압의 증가 등에 영향을 미칠 것이다.

Hayes 등(98)은 오염에 있어서 calcium의 역할을 연구하였다. EDTA로 분리하고 whey의 pH를 6.2로 조럴하였을 때 투과 flux가 증가하였다. 그러나, sample 제어는 calcium의 역할에 관하여 어떠한 결론도 맺지 못했다.

Lee(105)는 calcium이 어떤 농도까지는 protein의 stability에 직접적으로 포함될거라고 하였으나 더 높은 농도에서 용액의 ionic strength가 단순히 증가한다. 그는 또한 UF 분리막의 오염에 대한 whey의 성분 phosphorus와 leucin 의 역할에 대해 연구하였다. 그 결과 다른 분리막과 특별히 비교되는 것은 없었다. 그러나 그는 phosphorus가 중요하게 작용하는데 그것의 결합은 Ca, lactose 및 β-lactoglobulin의 첨가에 의해 다른 방법으로 이루어진다고 하였다. 분리막과의 다중 결합(multi-binding)과 결합을 위한 phosphorus와의 경쟁이 존재하였다.

Lee 등(120)은 whey 용액에 EDTA와 calcium 첨가 효과를 연구하였다. protein sheet의 thinning에 의해 $CaCl_2$과 NaCl의 ionic strength가 유사한데 이것은 ionic strength가 calcium에 의한 특정 작용의 가능성보다 중요함을 의미한다. protein 분자 둘레로 ion 외피가 형성됨으로써 용해도가 증가하는 “salting in"은 이러한 이유로써 믿어왔다. 반대적 의미의 ”salting out"도 높은 ion strength에서 일어나고 용해도는 감소한다. EDTA는 calcium-caseinate complex의 크기를 감소시킨다. 너무 많은 제거는 점착물을 두껍게 형성시킨다.

Bevege(97)는 humic acid, bentonite clay, divalent 및 trivalent ion이 검출될 정도의 소량으로 존재하는 simulated surface water에 대해 연구하였는데, clay-humic acid와 humic acid-multivalent ion의 상호 작용력을 밝혀 내었다. 한가지 가능한 설명은 polyvalent cation과의 중화를 통한 polyelectrolyte의 destabilization이다. 또다른 가능성은 humic acid에 cation의 흡착이다.

3.2.4. 온도 및 pH

Muller 등(121)은 두 종류의 whey에 대해 UF시 투과유속을 서로 다른 pH 조건하에서 연구하였다. pH 4.3-4.5 이하에서 투과속도는 낮았으나 pH=4.5 이상에서 whey 중의 하나는 증가하였다.

Hayes 등(98)은 calcium 농도의 영향을 분석하였으며 또한 강한 pH 의존성을 밝혀내었다. 이 두 결합된 효과는 casein에서 선택적인 응집이 있음을 추정할 수 있다.

분리막 오염에 대한 pH의 영향은 protein aggregation의 정도와 aggregation mode에 연관된다(Lee, 105). 용액의 pH는 protein의 전하 특성으로 casein을 나타낸다. 이것은 ionic strength에 영향을 주고 따라서 protein의 용해도에 영향을 준다. pH는 입자 크기에도 영향을 미친다. 등전점(zeta potential=0)에서 낮은 flux가 UF 및 RO에서 관찰되었다. 이 등전점에서 큰 입자가 형성되고 분리막으로 침강한다. Jackson 등(102)은 iron hydroxide로 실험하였을 때 반대적인 현상을 관찰하였다.

whey system에 대한 예에서, 그러나 다른 가능성 있는 natural system에서 일부 성분은 flocculating agent로서 작용할 것이고, 분리막에 흡착하거나 공급액에 존재하는 고분자가 분리막과 결합할 것이다.

Winfield(101)는 하수의 2차 처리수의 RO에서 pH 6에서의 flux가 ph 5 나 pH 7 보다 높게 나타났다고 하였다.

고온에 의한 whey protein의 변성(denaturation)이 RO에서 flux를 증가시킨다고 Hayes(98)와 Muller(121)는 보고하였다. 그러나 UF에서는 그렇지 않았다. 이러한 기구는 casein 성분과 β-lactoglobulin 사이의 응집이 형성되어 있는 것으로 추정된다.

pH에 의존하는 인회석(apatite)의 형성을 피하기 위한 노력이 이루어지고 있다.

3.2.5. 전단응력과 막여과압

Thomas 등(17)과 Kuiper 등(85)은 오염의 결과로서 투과 flux가 급속히 감소되는

것을 관찰하였다. 때때로 배제율도 변화되었다. Kuiper은 일반적인 형태로 보이는 flux 감소를 관찰하였다. Belfort(122)는 방지된 RO 분리막 운전에서 감소를 관찰하였다. 공급 용액에 protein을 첨가한 후 polyethlene glycol 여과 system에서 증가하는 것이 관찰되었다(111).

오염에 기인하는 flux 감소는 또한 초기 유속에 의존한다. 초기 유속이 큰 경우가 작은 경우보다 flux 감소가 보다 심각하게 발생하는데 이것은 Gutman(123)에 의해 예견되었다. 분리막 표면으로 작용하는 공급액 속도나 전단응력이 주요 영향 인자이다(Jackson et al , 102, Minturn, 96, Hiddink et al, 124). 몇몇 경우 속도 분수령이 극심한 오염을 피하기 위해 초월적으로 존재(superceded)하게 된다(Kuiper, 85).

상승된 응력의 일반적인 효과는 긍정적이다. Hiddink 등(124)은 또한 skim milk의 RO에서 운전 압력에 따라 어떻게 오염되는지 보였다. 특히 2.5 MPa 이상의 압력에서 오염의 영향이 중요하게 작용하였다.

높은 전단응력에서 그 자체가 오염에 물리-화학적 과정을 제약하지 않는다(Lopez, 65)고 하였으나 그것의 부정적 효과가 광범위하게 제거될 수 있다.

Madsen(125)는 이론적으로 계산한 값보다 더 높은 flux가 나오는 이유를 설명하였다. 그는 thin channel system에서 wave와 vortex가 형성되는 이론을 삽입하였다. 그는 또한 pore model들의 차이점을 고려하여 long-jump diffusion theory와 oscillating pore opening 으로 주어지는 타당한 결과에 근거한 model을 제안하였다. Gerndel(126)은 milk의 한외여과에서 점착물질의 저항과 두께에 관한 연구를 발표하였다. 그는 전단응력과 bulk 농도에 따른 점착물질의 두께 의존성을 보였다.

3.3. 막오염의 수학적 모델

3.3.1. Kimura and Nakao 모델

Kimura와 Nakao(127)는 Michaels(45)에 의한 gel polarization model을 수정하여 CA 관형 RO 및 UF 분리막에서 fouling model을 기초하였다.

$$J_v = k\left(\frac{C_g}{C_b}\right) \tag{52}$$

비정상상태 하 점착물질의 축적에 대하여,

$$J_v \cdot C_b - kC_b \ln\left(\frac{C_g}{C_b}\right) = \rho\frac{dl}{d\tau} \tag{53}$$

흐름에 대한 저항은 분리막 저항 R_m과 $a_1 \cdot l$ 의 층을 가진 점착 물질의 저항으로 구성된다.

$$J_v = \frac{P}{R_m + a_1 \cdot l} \tag{54}$$

무차원 저항 $\left(\frac{R_{m0}}{R_m}\right) = (t)^{-m_1}$을 도입하고 그것의 시간 의존성과 무차원 flux $f_1 = \frac{J_v}{J_{v0}}$과 무차원 형태 식(53)으로부터 무차원 시간에 대한 식 (55)를 얻을 수 있다.

$$\frac{\Theta_T}{f_1^{\,2}}\frac{df_1}{dt} + f_1 - r = -\Theta_T m_1 (t)^{m_1 - 1} \tag{55}$$

$$\Theta_T = \frac{\rho P}{a\tau_0 J_{v0}^{\,2} C_b} \tag{56}$$

Θ_T 는 flux 감소에 대한 시간 상수(time constant)이고 r 은 식(57)과 같이 표현된다.

$$r = k\frac{\ln\frac{C_g}{C_b}}{J_{v0}} \tag{57}$$

식 55는 m_1, r 및 Θ_T 가 주어지면 수치적으로 풀 수 있다.

한외여과 또는 저압 RO 에 대해서 분리막 압밀화(membrane compaction)가 무시될 수 있으면($m_1 = 0$)식 55는 다음과 같이 적분된다.

$$\ln\left[\frac{f_1(1-r)}{f_1 - r}\right] - r\left(\frac{1}{f_1} - 1\right) = \frac{r^2}{\Theta_T}(t-1) \tag{58}$$

실험적 결과와 어떻게 잘 일치하는지에 대한 언급은 되어 있지 않다.

3.3.2. Carter and Hoyland 모델

Carter와 Hoyland(128)은 난류 하 RO 분리막에서 녹(rust)의 오염층 형성에 대해 연구하였다. 전이 오염층(transient fouling layer)의 발달은 녹의 점착 속도 r_d와 제거 속도 r_r 에 의존한다. E는 오염층의 유효 두께이다.

$$\frac{dE}{dt} = r_d - r_r \tag{59}$$

오염층의 제거 속도가 표면에서의 shear τ_w 에 직접적으로 의존한다고 가정하면,

$$\frac{dE}{dt} = r_d - K_1 \cdot \tau_w \cdot E \tag{60}$$

이고, 여기서 K_1 = 비례상수이다.

적분한 후 Blasius 식에 따라 τ_w 를 대치하면,

$$\frac{E}{h} = K_3 \frac{r_d}{Re^{1.75}} \left[1 - \exp\left(- \frac{Re^{1.75}}{K_3 h} \cdot T \right) \right] \tag{61}$$

여기서,

$$K_3 = \frac{16h}{K_1 K_2 \rho v^2}$$

h = 유로 높이의 1/2

Re = Reynolds number

오염층의 형성 속도와 최종 두께는 분리막 표면에서의 전단응력에 강한 의존성을

보이지만 투과 속도와 ferric hydroxide 농도에 민감하지 않다.

3.3.3. Gutman 모델

Gutman(123)은 앞의 두 fouling model 중 어떤 것도 광범위하게 적용되지 않는 것을 발견하였다. 대신에 RO에 대하여 “turbulence burst model"을 도입하였다. 오염층으로부터 입자의 reentrainment가 turbulence burst에 의해 일어나고 이것은 laminar sublayer를 쓸고 지나감으로서 벽으로부터 입자의 일부가 제거된다. 이 속도는 $100\frac{\mu}{\tau_w}$ 에 비례하여 시간 간격 Θ에서 일어나는 것을 발견하였다.

개시점(starting point)는 오염의 진속도(net rate)이다.

$$\frac{dm}{dt} = r_d - r_e \tag{62}$$

Carter는 단지 삼투압의 증가를 제외한 오염층에서의 어떠한 추가적인 저항을 고려하지 않았다. Gutman은 오염층의 무게에 비례하는 수력학적 저항(hydraulic resistance) R_f 를 도입하였다. 그는 분리막에서 시간에 대한 flux 감소를 오염된 분리막에서의 flux가 2배의 물질전달계수보다 작거나 큰 경우의 두가지를 상정하여 식을 각각 적분하였다.

$J_f < 2K_g$

$$\frac{J_v}{J_f} = 1 + \frac{\alpha a_2}{A_1 U}\left[1 - \left(\frac{2\frac{K_g}{J_f}+1}{2\frac{K_g}{J_v}+1}\right)^{-\frac{J_v A_1 U}{2K_g(A_1 U+\alpha a_2)}} \exp\left(-A_1 U\left(K_g + \frac{J_v A_1 U}{2(A_1 U+\alpha a_2)}\right)t\right)\right] \tag{63}$$

$J_f > 2K_g$

$$\frac{J_v}{J_f} = 1 + \frac{\alpha a_2}{A_1 U}\left[1 - \exp\left(\frac{-\left(\frac{J_v}{J_f} - 1 - J_v A_1 U t\right)}{1 + \frac{\alpha a_2}{A_1 U}}\right)\right] \quad (64)$$

실험 data와 비교는 이 모델에 따르면 시간에 따른 flux의 변화는 초기 flux J_v, 공급액에서의 오염물의 농도 a, 공급액 속도 U, 물질전달계수 K_g, 및 parameter α와 A_1 에 의존하고 있음을 보여준다.

실험에서 초기 flux는 이론값과 잘 일치하지 않지만 최종 flux 값은 하수처리공정(processing of sewage water)에서 보다 잘 예측된다.

3.3.4. Belfort and Marx 모델

Belfort와 Marx(122)는 분리막의 성능을 쉽게 구하기 위하여 gel filtration equation을 수정한 표준 여과식(standard filtration equation)을 제안하였는데 이 식은 축적된 투과 부피(accumulated permeation volume) V와 오염과 압밀화에 대한 여러 분리막의 일반화의 함수로 투과계수의 축적된 flux로 나타내었다.

$$\left(\frac{1}{S}\frac{dV}{d\Theta}\right)^{-1} = \left(\frac{\mu\alpha_1\omega}{\triangle P_c S}\right)V + \left(\frac{\mu r^I}{\triangle P - \sigma\triangle\pi}\right)(1 + \beta V^n) \quad (65)$$

n=1, during the initial transient period

n=0, during the steady state period

β: constant characteristic of the membrane

$\omega = w(\Theta)$, for variable suspended feed concentration with Θ

$W = w(0) = \omega_0$, for constant suspended feed concentration with Θ

초기 전이 기간(n=1)에 대하여, 위의 식을 적분하고 V로 나누면,

$$\frac{\Theta}{V} = k_5 \frac{V}{2} + k_4 + \frac{k_6}{V} \quad (66)$$

초기 주기의 마지막 단계에서,

$$\frac{\Theta}{V} = k_5 \frac{V}{2} = k_4 \quad (67)$$

정상상태 주기(n=0)에 대하여 적분 후 식은

$$\frac{\Theta}{V} = k_3 \frac{V}{2} + k_7 + \frac{k_8}{V} \quad (68)$$

식 (67)과 (68)은 $V \rightarrow \infty$ 에서 매끈하게 연결된다. 식은

$$\frac{\Theta}{V} = k_3 \frac{V}{2} + k_4(1+\beta) \quad (69)$$

이고, 이 식은 standard filtration equation과 유사성을 갖는다. 공급액 농도인 suspended solid의 지수적 감소에 대한 표현식이 또한 주어져 있다.

3.3.5. Hiddink등의 모델

Hiddink 등(124)은 whey와 skim milk의 RO에서 오염, 농도분극, 및 분리막 저항에 기인하는 total flux 감소의 주류에 대한 사고를 제공한다. flux는 osmotic pressure를 고려하여 식 (70)과 같이 계산된다.

$$J_v = \frac{\triangle P - \triangle \pi}{R_m} \quad (70)$$

순수 투과 flux는 $\triangle \pi = 0$ 일 때 이 식으로부터 계산된다.

만약 농도 분극이 발생한다면 분리막 표면에서의 용질의 축적은 물질전달계수가

주어질 경우 lactose와 염의 물리적 성질을 이해함으로서 설명할 수 있다. 그런다음 그것은 식 (71)에 따라 투과 flux의 계산이 가능하다.

$$J_v = \left(\frac{\triangle P}{R_m}\right) - \left(\frac{\pi_{b1}}{R_m}\right)\exp\left(\frac{J_v}{k_1}\right) - \left(\frac{\pi_{b2}}{R_m}\right)\exp\left(\frac{J_v}{k_2}\right) \qquad (71)$$

flux는 식 (70)과 (71)에 따라 계산되어지고 실험 결과는 투과 flux와 삼투압의 그래프로부터 가시화되어질 수 있다. 이 그래프로부터 오염의 크기(magnitude of fouling)는 식 (71)의 curve와 실험 결과와의 차이를 보여줄 수 있다.

3.4. 막오염 분석방법

오염을 분석하기 위해서는 점착물질을 동정하고 용질과 부유물(suspended materials) 및 분리막의 특성을 파악하는 기술이 필요하다.

분리막에 점착되는 물질은 문헌 85-103의 예시를 통하여 동정할 수 있다. 그것은 점착물질을 유기 혹은 무기물, 금속 또는 비금속, 단백질류, 지방류 또는 탄수화물류 등으로써 성분을 분류하는 것이 문제이다. 일반적으로 점착물질을 결정하는데 거시적 분석의 사용이 가능하도록 충분히 많은 양이 나타나 있는데 예를 들어 Fe, Ca, 유기산, 다당류 및 P 등이다.

Lee 등(104)은 whey protein의 동정을 위해 SEM과 함께 SDS-gel electrophoresis를 사용하였으며 투과액도 연구하였다.

Jonsson 등(108)은 분리막에서 방향족 화합물을 동정하기 위해 mass spectroscopy와 gas chromatograhy를 사용하였다.

Watanabe(100)는 분리막에 점착된 pectin을 분석하기 위해 gel filtration과 colorimetry를 사용하였다. pectin 층을 분석하기 전 분리막으로부터 세척하였다.

Glover(95)는 TEM(transmission electron microscopy)으로 점착물질의 구조를 분석하였다. Lee(105)는 한외여과 실험에서 radio actively labelled phosphorus와 leucine을 사용하였다. counting은 liquid scintillation spectrometer로 대치하였다.

Kaneko(119)는 RO 공정하에서 zetapotential을 측정하였다. 유사한 electrokinetic 실험을 Freeman(118)이 실시하였다.

Baier(139)의 논문에 많은 실험적 기법이 망라되어 있다. 여기에는 MAIR,

multiple attenuated reflection infrared spectroscopy, ellipsometry, critical surface tenstion determination 및 contact potential determination 이 있다. MAIR과 ellipsometry는 optical method로서 물질의 양을 미시적 관찰에 의하여 각각 추측되는 조성과 두께를 분석하고 refractive index를 분석하는 기기이다. 표면 장력과 contact potential determination은 오염을 연구하기 위해 필요한 고체 표면에 대하여 더 유용한 정보를 제공한다.

3.5. 막오염 제어 방법

3.5.1. 공급수의 전처리

Table 3.2에 전처리 방법을 기술하였다.

Table 3.2 Pretreatment methods

Process	Product	Operation	Author
Heat treatment	whey	UF	Hayes et al(98)
and pH adjustment	whey	RO	Smith et al(129)
pH adjustment	whey	RO	Smith et al(129)
	whey	UF	Lee et al(120)
ion exchange	whey	RO	Smith et al(129)
	whey	UF	Hayes et al(120)
Ca-sequestering agents (EDTA)	whey	RO	Smith et al(129) Lee et al(120)
Glycol addition to feed solution	polypeptide, enzyme	UF	Melling(130)
Change of ionic strength	whey	UF	Lee et al(120)
Modification of side chain (sulfhydryl-, carboxyl-)	whey	UF	Lee et al(120)
Pre-ultrafiltration	whey	UF	Lee et al(120)

공급액을 사용하기 전 전처리하는 대부분의 이유를 전 장에서 설명하였다. 공급액

에 10%의 glycerol 첨가(130)는 flux를 증가시키고 -이것은 분리막의 증가된 hydration에 의해 가능- protein의 배제율을 증가시킨다. 오염을 제어하기 위해 BSA와 β-lactoglobulin 또는 β-lactoglobulin의 carboxyl group의 곁사슬 변형이 얼마의 향상을 보여주지만 화학적 변형을 위해 첨가한 물질의 존재가 허용될 경우 가능하다. Lee 등(120)은 상업적 관점에서 pH 변화와 EDTA 첨가가 용이하다고 결론지었다.

위의 Table 에서 열거한 방법 외에도 수처리시에는 많은 조작 방법이 존재한다. 이러한 조작 방법에는 정제(purification)의 일부로, 공급액을 변화시킬 목적으로 생물학적 방법(biological methods), 흡착 방법(adsorption methods), 응집(coagulation), 여과(filtration)등이 있다.

3.5.2. 분리막의 특성 변경

Table 3.3에 분리막의 특성을 변화시키는 여러 가지 방법을 나타내었다.

Table 3.3 분리막의 특성 변경

Type of manipulation	Product	Process	Auther
Charge membrane			
sulphonate polymer		UF	Gregor (132)
sulphonation, amination		RO	Nomura et 디(133)
electrically polarized-electret membrane		RO	Wallace et al(134)
Immobilization of enzymes on the membrane surface	milk, raw sewage albumin, haemoglobin	UF UF	Wang et al(135) Howell et al(116)
Use of protective cover	colloidal particles	RO	Belfort et al(122)
fixed			
dynamic			
Use of small electric current			Spiegler(136)

최소한 부분적 오염 제어의 수단으로서 charged membrane의 사용은 보다 큰 잠

재적 가능성을 가진다고 Channabasappa(137)은 발표하였다. 분리막에 효소를 고정화 시키는 것은 그렇지 않은 분리막보다 높은 flux를 갖는다는 것이 증명되고 있다. Wang 등(135)은 milk를 한외여과할 경우 공정 개시후 50시간 동안 90%, 하수 처리 공정에서 12%의 증가가 있었다고 보고하였다.

그들은 또한 enzyme-membrane system에서 gel-layer의 성장과 효소의 반응속도를 포함하는 model을 제안하였다. 이 pair model이 계산 결과와 실험값이 잘 일치함을 보여 주었다. Belfort 등(122)은 RO 분리막에서 protective cover나 top의 사용을 제안하였는데 이 protection type은 fixed(Millipore, Nuclepore membrane) 이거나 dynamic precoat로서 증가된 flux와 감소된 배제율을 나타내었다.

Spiegler(136)의 미국특허에서는 10-100 mA/cm^2 의 약한 전류를 사용하고 2-20 V 의 potential difference를 가질 때 flux에 긍정적 작용을 한다고 주장하였다. 분리막은 anode로서 작용하고 cathode는 관의 중앙에 있는 metal electrode이다.

3.5.3. 공정 변경 및 최적화

Table 3.4 에 공정 조건의 변화와 흐름 조건의 최적에 대해서 나타내었다. 기본적으로 분리막 표면에서 shear-stress 변화의 여부이다.

Table 3.4. 공정조건 변경

Type of manipulation	Author
Altered linear velocity	Hiddink et al(124) Thomas et al(17) Kuiper et al(85)
Use of static mixers and displacement rod	Dejmek(51)
Use of beads in a fluidized bed	Hiddink et al(124)
Use of moving balls	Lowe et al(138)
Use of rotating membranes or rotating elements	Lopez(65)

분리막 표면에서 전단력을 증가 시키기 위한 여러 장치나 기술의 목적은 농도 분

극 뿐만 아니라 오염의 부정적 효과를 감소시키기 위해 사용된다. 최근에는 분리막이나 disc가 회전하는 rotary module 및 fluidized bed system이 개발되었다.
rotary module(65)은 single pass process에서 고점도 생산물 공정에서 잠재적 응용성이 크지만 현재로선 많은 에너지가 소모된다. fluidizing beads(glass, 2-3 mm diameter)의 작용은 turbulence promotor 혹은 표면 gel 층을 침식하는것으로 보고되고 있다(124).

3.5.4. 세척

분리막의 세척은 오염물질의 제거 뿐만 아니라 미생물학적 표준 상태를 유지하기 위해서 수행된다. Belfort(83)는 생활하수의 정수에 사용한 RO 분리막의 세척에 대한 기존의 기술을 총설로 나타내었다. 또한 여기에서 언급된 많은 기술이 다른 경우에도 사용되고 있다.

3.6. 공정장치에서의 막오염 상관성

오염이 분리막 여과에서 중요할 뿐만 아니라 적어도 모든 종류의 공정 장치에서 어느 정도는 오염물이 작용함으로써 오염이 형성되는 이유에 대한 설명과 병행하여 보다 많은 정보를 수집한다.
Baier(139)는 blood tissue, oral 과 uterine cavities, saliva 및 sea water와 같은 system에서 접착(adhesion)을 언급하였다. 이들 각각은 고체 표면 조건이 cellular material의 접착 이전에 발생한다. 조절제(conditioner)는 proteinacious가 지배적이다. 이 새로운 계면은 표면에서 cellular species로부터 muco-polysaccharide와 강한 결합을 형성하도록 anchor point를 제공한다. 그러한 조절제는 명확한 특징이 고려되어져야 한다. blood와 non-physiological interface의 경우, 조절제는 fibrinogen이고, maritime environment와 oral cavity의 경우의 조절제는 glycoprotein이다.
이러한 정보는 농축시 분리막 오염에 대한 연구에 얼마간의 암시를 준다.
오염은 일면 흡착 현상으로 일면 전달현상으로 간주될 수 있다. 그러므로

unfolding, orientation change 등과 같은 macromolecule의 흡착 현상에 대한 추가적인 지식이 필요하다. 예를 들어 Norde와 Lyklema(140)는 열역학적 관점에서 polystyrene 표면에 protein이 흡착하는 것을 설명하였다.

공학적인 관점에서 그것은 모든 것은 경계층 내에서 발생하며 이 경계층에서의 조건은 bulk와는 매우 다르다는 것을 인지하여야 한다. 기준의 크기는 mm 나 m 가 아니라 ㎛ 혹은 Å이다. 경계층 내에서의 구동력의 중요성이 공학적인 실제에서는 일반적으로 무시된다. 예를 들어 온도 구배(Sandu, 141)뿐만 아니라, 자유 표면 에너지 구배(free surface energy gradient), wall potential gradient, streaming potential gradient와 같은 것들이 무시된다.

표면 분석을 위한 유용한 분석법이 multiple attenuated internal reflection spectroscopy ellipsometry, critical surface tension determination, contact potential determination 및 기타 다수 있다(Baier, 139).

지금까지 분리막 제조는 높은 투과유속을 나타내고 화학적으로 안정한 분리막을 생산하는 것이 목표였다. 그러나, 복잡한 용액에 대해서도 오염에 대한 저항이 있는 적절한 표면(tailormade surface)을 갖는 분리막을 개발하는 부가적인 노력이 있을 것이다.

Appendix

Symbols

A membrane constant, eq'n 4

A_1 $= \frac{\rho\beta}{100\mu}$

a $= \frac{3U_b}{h}$

a_1 specific filtration resistance

a_2 concentration of foulant

B $= \frac{\pi_0}{\triangle P}$

C concentration of solute

D diffusivity coefficient

d_h equivalent hydaulic diameter

E effective thickness of the fouling layer

F_g $= \frac{C_w}{C_g}$

f Fanning friction coefficient

f_1 $= \frac{J_v}{J_{v0}}$

$\bar{a}$ gravitational acceleration

h half channel hight

J Chilton-Colburn factor

J_f permeation velocity of fouled membrane

J_v permeation velocity

$|J_v|$ absolute value of the permeation velocity

$|J_v|_L$ limiting permeation velocity

K constant, eq'n 51

K_1, K_2, K_3, proportionality constants

K_4 hydraulic resistance of fouling layer per unit mass

k mass transfer coefficient

k_1, k_2 mass transfer coefficients for lactose and salt respectively

k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8 constants

k_9 liquid side mass transfer coefficient

L channel length

l thickness of deposit layer

m mass of foulant per unit area

m_1 coefficient of membrane compaction

n, n_1 constants

P applied pressure

$\triangle P$ pressure drop across membrane

$\triangle P_C$ pressure drop across the cake

R regection coefficient

R_m membrane resistance

Ra Rayleigh number

Re Raynolds number

r $= \dfrac{k \ln\left(\dfrac{C_g}{C_b}\right)}{J_{v0}}$

r^I intrinsic membrane resistance

r_d rate of deposition

r_e rate of re-entrainment

r_r rate of removal

s exposed suface area for transport

Sc Schmidt number

Sh Sherwood number

t time

u axial velocity

V transverse velocity

V_1 accumulated volumetric throughput

V_w,v_w dimensionless permeation velocities

$\bar{v}$ mass average velocity

w(Θ) turbidity of feed time Θ

x axial distance coordinate

y transverse or radial coordinate

y_1 transverse or radial distance from membrane surface

Greek letters

α $= \frac{K_4}{R_m}$

α_1 average specific cake resistance

β fraction of surface cleared by turbulence burst

β_1 membrane constant, eq'n 63

δ boundary layer thickness

ζ parameter defined according to eq'n 21

η parameter defined according to eq'n 14

Θ accumulated time

Θ_T $= \frac{\rho P}{a\tau_0 J_{v0}^2 C_b}$

μ dynamic viscosity

ν kinematic viscosity

π osmotic pressure

△π osmotic pressure difference across membrane

π_{b4} osmotic pressure of lactose

π_{b2} osmotic pressure of salt

ρ fluid density

σ Staverman reflection coefficient

τ shear stress, time, (eq'n 53)

Subscripts

b bulk condition

g gel condition

0 condition at channel inlet or zero time

p permeate condition

w membrane surface condition

Operators

$\overline{\nabla}$ "nabla" operator

$\frac{D}{Dt}$ substantial derivative

참고문헌

E. Matthiasson and B. Sivik, Concentration Polarization and Fouling, Desalination 35(1980) 59-103.