

해수전처리를 위한 침지식 정밀여과 멤브레인 시스템에서 Alginate 파울링의 이해

장 호 석 · 권 대 은 · 김 정 환[†]

인하대학교 환경공학과

(2016년 1월 25일 접수, 2016년 2월 12일 수정, 2016년 2월 24일 채택)

Understanding Alginate Fouling in Submerged Microfiltration Membrane System for Seawater Pretreatment

Hoseok Jang, Deaem Kwon, and Jeonghwan Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Inha University, Inharo-100, Incheon, Republic of Korea

(Received January 25, 2016, Revised February 12, 2016, Accepted February 24, 2016)

요 약: 저압 침지식 멤브레인을 이용한 해수 담수화 전처리에 있어서 유기 파울링은 막간 압력 증가로 인한 화학 세정 횟수의 증가 및 에너지 소비 증가 등 멤브레인 운전시 문제점들을 야기한다. 조류대응 해수전처리에서 조류가 배출하는 extracellular polymeric substances의 대표물질인 sodium alginate를 이용하여 침지식 여과에서 파울링 현상을 관찰하였다. 공기 폭기가 적용되지 않은 경우 순수한 aglinate 파울링은 농도가 증가하면서 증가하였다. 그러나 공기 폭기를 적용해 준 경우 alginate 파울링 감소는 매우 효과적이었다. 공기 폭기가 없는 경우 칼슘 농도의 증가에 따라 alginate 파울링은 감소하였다. 동일 조건에서 공기 폭기 시 높은 alginate 파울링 감소효과를 나타내었으나 NaCl 농도를 증가시킨 경우 칼슘 농도의 증가에 따라 파울링 제어를 위한 공기 폭기 효과는 감소하였다. 해수와 유사한 높은 NaCl과 칼슘 농도에서 고농도 sodium alginate의 경우 공기 폭기량 증가를 통해 초기 파울링을 감소시킬 수 있었으나 시간의 경과에 따라 상대적으로 낮은 폭기량에서의 파울링 감소 효과와 큰 차이는 없었다.

Abstract: Organic fouling observed in submerged membrane filtration as a pretreatment for seawater desalination increases energy consumption for membrane operation because of requiring frequent chemical cleaning and membrane replacement. In membrane pretreatment for seawater facing with algae blooms, membrane fouling was observed in submerged microfiltration using sodium alginate model compound which is one of the main components of extracellular polymeric substances. Without aeration, aglinate fouling increased with its concentration while aeration reduced the alginate fouling effectively regardless of its concentration tested. In the absence of aeration, alingate fouling tended to be decreased with increasing calcium concentration. However, this effectiveness was reduced by increasing sodium chloride concentration. At high concentration of sodium chloride and calcium similar to the seawater conditions, aeration reduced initial fouling. However, as time progressed, the effect of increased airflow rate on fouling reduction was not significant, implying that optimum airflow rate to control alginate fouling in submerged microfiltration can exist.

Keywords: Seawater desalination, anti-fouling, alginate fouling, aeration, egg-box model

1. 서 론

최근 해수담수화의 전처리로서 정밀여과막 혹은 한외여과막과 같은 저압 멤브레인 기술의 적용에 관한 관

심이 증가하고 있다. 저압 멤브레인을 통한 해수담수화 전처리는 기존의 응집/침전/여과 등의 재래식 전처리 방법에 비해 화학 약품의 사용을 줄일 수 있고, 안정적인 처리 수질 확보로 후단의 역삼투막의 부하를 줄일

[†]Corresponding author(e-mail: jeonghwankim@inha.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-4252-6153>)

수 있다[1]. 그러나, 계절적으로 발생하는 조류의 번성은 멤브레인 전처리 운전 어려움과 독성을 지닌 다양한 조류 부산물질들의 생성 그리고 이로 인해 발생하는 멤브레인 파울링 감소를 위한 화학세정 횟수 증가 등 다양한 문제점들을 야기할 수 있다. 따라서 조류성분에 의한 멤브레인 파울링에 대한 올바른 이해와 제어는 성공적인 해수 담수화 운전을 위한 선결조건이라 할 수 있다[1]. 해수담수화를 위한 멤브레인 전처리는 가압식 혹은 감압식(침지식)으로 운전될 수 있는데 일반적으로 전처리에서 가압식 멤브레인 여과방식이 주로 적용되고 있다[2]. 그러나 최근에는 침지식 멤브레인 반응기를 적용한 전처리에 대한 관심이 증가하고 있다. 침지식 멤브레인 여과는 가압식 멤브레인 여과에 비해 낮은 에너지 요구량과 상대적으로 낮은 투과 플럭스, 그리고 응집제 투여와 같은 재래식 전처리와의 결합을 통한 파울링 저감 효과 등이 보고되고 있다[3,4]. 그럼에도 불구하고 침지식 멤브레인 여과에서 파울링 제어를 위해 일반적으로 적용하는 공기 폭기에 의한 조류 대응 파울링 감소효과에 관한 연구는 여전히 필요하다. 침지식 여과 시 공기 폭기는 멤브레인 운전 에너지의 상당부분을 차지하므로 침지식 여과에서 파울링에 관한 올바른 이해는 멤브레인 운전 에너지 절감을 위해서도 필수적이다.

멤브레인 기술 적용 시 유기 파울링 거동에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있으나 대부분의 연구는 전량여과방식이나 교차여과 방식으로 진행이 되고 있다. Alginate는 해수 전처리 조류대응 멤브레인 거동을 위한 모델 성분으로서 적용될 뿐 아니라[5-7] extracellular polymeric substances (EPS)를 구성하는 대표물질로서 2차 유출수를 포함한 기존 하수처리 혹은 해수전처리 멤브레인 유기파울링 관찰을 위해 사용되어 오고 있다[5,7,8]. 그럼에도 불구하고 alginate 파울링은 운전방식과 용액조성에 따라 파울링 저항과 역세척을 통한 파울링 가역성 등이 매우 상이하게 관찰되고 있다. Alginate는 크기가 일반적으로 적용해 주는 저압 멤브레인 공극 크기보다 매우 작으나(분자량 < 250 kDa) 운전조건과 용액의 조성에 따라 케이크층의 형성, 공극 막힘 그리고 공극 흡착 등 지배적인 파울링 기작에 다양한 구조적인 변화가 발생할 수 있다. 예를 들어, 용액의 pH 변화 혹은 이온 강도의 증감에 따라 alginate 젤 형성을 촉진시킬 수 있으며[9,10], 특히 칼슘과 같은 2가 양이온의 존재는 다당류 내의 카르복실기를 잇는 가교 역할을

을 하여 젤을 형성하고 이 젤의 형성이 멤브레인 파울링에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[9,11]. Resosudarmo 등은 해수에서 유기물질의 상호작용은 해수담수화 전처리 멤브레인 기술의 파울링 기작에 상당한 영향을 미칠 수 있음을 보고하였다[12]. Alginate가 포함된 해수 전처리에서 멤브레인 표면에 형성된 Alginate 층은 2차 멤브레인의 역할을 하여 크기가 더 작은 휴민산을 전처리 하여 멤브레인 표면에 유기흡착을 감소시키는 효과가 있었다[12]. 반면 휴민산 혹은 alginate는 염이온들과 상호작용을 통해 착물을 형성하여 파울링을 증가시키는 경향이 관찰되었다[9]. 2가 양이온이 존재하는 경우 휴민산과의 상호작용으로 정전기적 전하를 감소시키고 이로 인해 멤브레인 표면 흡착이 증가할 수 있다[13]. 또한 alginate의 경우 2가 양이온이 분자간 가교역할을 하여 좀 더 조밀한 구조의 파울링 층이 형성될 수 있음이 보고되었다[7]. 그러나 이와 같은 연구결과들은 가압식 멤브레인여과를 기반으로 하고 있어 침지식 멤브레인여과에 대한 alginate 파울링 거동에 대한 관찰은 향후 조류대응 해수 침지식 여과 적용에 있어서 필요하다. 본 연구에서는 실험실 규모의 침지식 멤브레인 반응기를 이용하여 다양한 용액조성에서 alginate 파울링 현상을 관찰하고 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 용액의 제조

본 실험에서는 alginate에 의한 유기 파울링 현상을 실험실 규모로 관찰하기 위해 sodium alginate (Chemical formula : $(C_6H_7NaO_6)_n$, F.W. : 32-250 kDa, DUKSAN Chemical, Korea)를 초순수 2 L에 넣고 20시간 교반하여 테스트 용액을 제조하여 준비하였다. 칼슘 이온의 농도 및 이온 강도가 파울링에 미치는 영향을 관찰하기 위해 다양한 농도의 $CaCl_2 \cdot H_2O$ (DUKSAN Chemical, Korea) 및 NaCl (SHOWA, Japan)을 함께 주입하여 2시간 동안 교반한 뒤, 준비된 sodium alginate 용액에 섞어 1시간 교반한 후에 실험을 수행하였다. 실험에 적용된 테스트 용액들의 농도는 아래 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험 장치 및 방법

본 실험에서는 침지식 멤브레인 반응기를 이용하여 파울링 거동을 관찰하였다. 실험 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 파울링 속도는 정속여과에서 흡입압력

Table 1. Experimental Conditions of Test Solutions

Sodium alginate (mg/L)	NaCl (mM)	Ca ⁺² (mM)
10	-	0
10	-	1
10	-	2
10	-	3
10	20	0
10	20	1
10	20	2
10	20	3
100	530	9

을 시간에 따라 관찰하였다. 본 실험에서는 막 면적이 75 cm²인 PVDF (Polyvinylidene fluoride) 재질의 중공사 정밀여과막(공극크기 0.1 μm, Kolon Industry, Korea)을 사용하였다. 중공사 정밀여과막을 유효부피 5 L인 반응기에 침지시킨 후 정량펌프를 통해 투과수를 생산하였다. 투과플럭스는 30 L/m² · hr으로 고정하고 정속여과에서 여과를 수행하였다. 멤브레인 표면 파울링 제어를 위한 공기폭기를 위해 반응기 하단에는 산기공 지름이 1 mm인 산기관을 설치하여 상시 폭기하였고, 공기 폭기량은 5 L/min으로 고정시켜 주었다. 정속여과에서 측정된 막간 차압(TMP)을 데이터 기록 장치를 통하여 실시간으로 수집하였고, 수집된 막간 차압은 동일 플럭스에서의 초순수 투과 시 막간 차압에 대한 상대적인 변화로써 파울링 속도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공기 폭기가 Sodium alginate 파울링에 미치는 영향

Sodium alginate만이 투여된 용액에서 공기 폭기가 파울링에 미치는 영향을 관찰하기 위해 공기 폭기의 유무에 따른 파울링 속도를 시간에 따라 관찰하였다. 본 실험에서 공기 폭기량은 5 L/min으로 고정하였다. NaCl과 칼슘 이온을 배제하고, 세 가지 Sodium alginate 농도(10, 50, 100 mg/L)에서 공기 폭기 유무에 따른 파울링 속도를 관찰하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보이는 바와 같이 공기 폭기가 없는 경우 파울링 속도는 sodium alginate의 농도 증가에 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다. Sodium algi

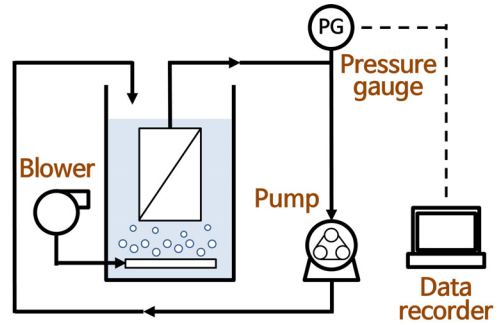
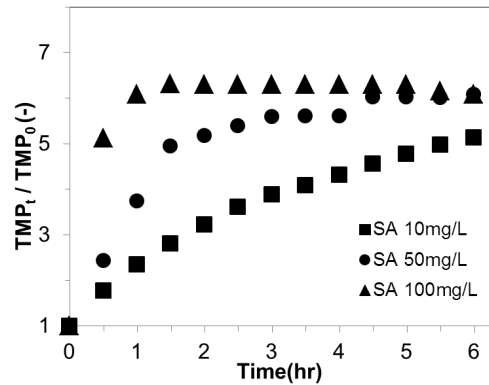
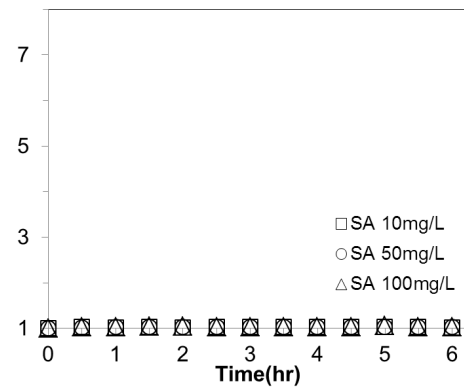


Fig. 1. Schematics of experimental set-up of submerged membrane filtration system.



(a)



(b)

Fig. 2. Fouling rate with different SA concentrations (a) without aeration and (b) with aeration (Air flow rate = 5 L/min).

nate 농도가 높을수록 초기 파울링 속도는 더욱 증가하였으나 여과시간이 증가할수록 두 용액에 대한 파울링 속도에는 큰 차이가 없었다. 이는 여과시간에 따른 alginate의 파울링 저항이 심화되면서 한계플럭스에 도달하였기 때문인 것으로 사료된다. 또한 sodium alginate의 농도 증가에 의한 용액의 점도 증가 또한 초기 파울링 속도를 가속시킨 것으로 판단된다[11]. 반면 공기 폭

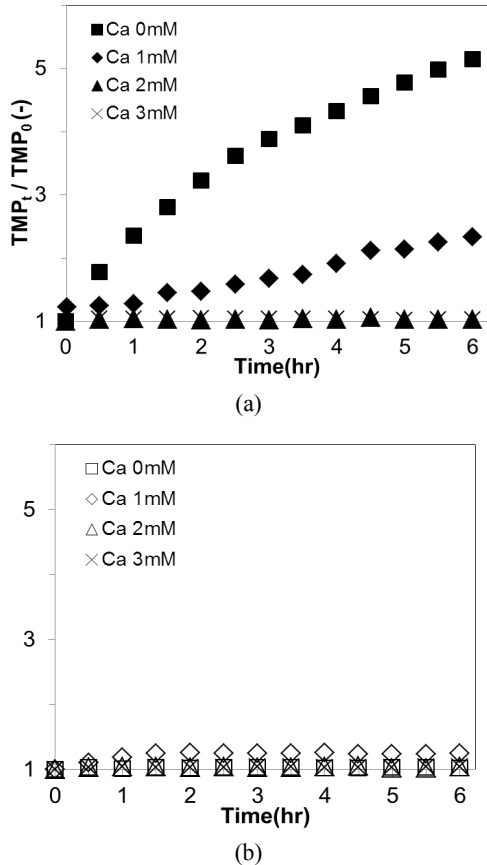


Fig. 3. Fouling rate with calcium concentrations and NaCl 0 mM (a) without aeration and (b) with aeration (air flow rate = 5 L/min).

기를 적용해 준 경우 세 가지 농도의 sodium alginate 용액 모두에서 여과시간 동안 파울링은 전혀 발생하지 않았다. 이는 공기 폭기에 의한 멤브레인 표면에서 유체의 흐름이 alginate 파울링 감소에 긍정적인 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 칼슘 이온 농도에 의한 파울링 영향

칼슘 이온 농도에 따른 Alginate 파울링의 거동을 관찰하기 위해 10 mg/L의 sodium alginate 농도에서 네 가지의 칼슘 이온 농도($Ca^{+2} = 0, 1, 2, 3$ mM)를 가한 후 동일한 운전조건에서 파울링 속도변화를 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에서 NaCl은 테스트용액에 투여하지 않았다. 공기 폭기가 없는 경우, 동일한 투과플럭스에서 초기 칼슘 이온 농도를 1 mM로 증가시켰을 때 파울링 속도는 감소하였다. 동일 운전 조건에서 칼슘 이온의 농도를 2와 3 mM로 증가시켰을 때 Fig. 3(a)에서 보인 것처럼 여과시간 동안 파울링 현상

은 관찰되지 않았다. 이는 칼슘 이온 농도의 증가에 따라 칼슘 이온과 sodium alginate 고분자구조 간 결합력이 강해지면서 응집 효과로 인해 상대적으로 크기가 크고 porous한 파울링 층이 멤브레인 표면에 형성된 것으로 판단된다. 이러한 성긴 구조의 파울링 층은 투과수의 흐름에 대해 낮은 저항을 가지며 파울링 증가를 감소시킬 수 있었던 것으로 사료된다[14,15]. 칼슘 이온이 sodium alginate 분자 간의 가교 역할을 하여 응집이 일어나는 소위 “egg-box” 효과는 기존 연구에서 보고되고 있으며 alginate의 젤 형성 중 대표적인 것 중 하나로 인식되고 있다[12,16,17]. 그러나 칼슘 이온 농도 증가에 따른 alginate 파울링 감소 효과는 이온 강도 및 다양한 용액 조성의 화학적 특성에 따라 변화할 수 있으므로 이 부분에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

일정한 공기 폭기 유량(5 L/min)을 가하는 경우(Fig. 3(b))에는 칼슘 이온의 유무에 상관없이 공기 폭기는 alginate 파울링 감소에 매우 효과적이었다. 공기 폭기를 적용해 준 경우 여과시간 동안 파울링의 증가는 관찰되지 않았다. 이는 침지식 여과 시 공기 폭기에 따라 alginate 분자의 역수송을 유발시켜 멤브레인 표면에서 파울링 현상을 감소시킬 수 있었던 것으로 사료된다. 칼슘 이온의 증가는 칼슘 이온 결합으로 인해 alginate 기간 정전기적인 반발력을 감소시켜 응집을 촉진시킬 수 있었고 이는 공기 폭기에 대한 파울링 감소에 긍정적인 영향으로 작용하였던 것으로 판단된다[11]. 그러나 흥미로운 것은 칼슘 첨가가 없는 sodium alginate 용액의 경우 상대적으로 작은 크기임에도 불구하고(약 4 nm) 파울링 감소를 위한 공기 폭기 물리적인 씻김작용은 효과적이었다. 칼슘 이온이 없는 상태에서 sodium alginate의 분자크기는 본 실험에 이용된 멤브레인 공극 크기(0.1 μm)보다 작아 공극 막힘이 우세하여 공기 폭기 효과가 상대적으로 작아질 것이라 예상을 하였으나 본 실험결과에서 보는 바와 같이 파울링 감소를 위한 폭기 효과는 매우 높았다. 이는 칼슘 이온이 없는 상태에서 sodium alginate에 의해 실제 형성된 파울링 층은 공기 폭기 존재하에 예상치 않게 매우 낮은 저항을 지니고 있는 것으로 사료된다. 즉, 공기 폭기 존재하에 칼슘 이온이 없는 상태에서 형성된 alginate 파울링 층은 엄격히 말해 젤 층이라기 보다는 유체거동을 하여 멤브레인 주변 공기 폭기로 인해 쉽게 영향을 쉽게 받을 수 있는 것으로 판단된다[7].

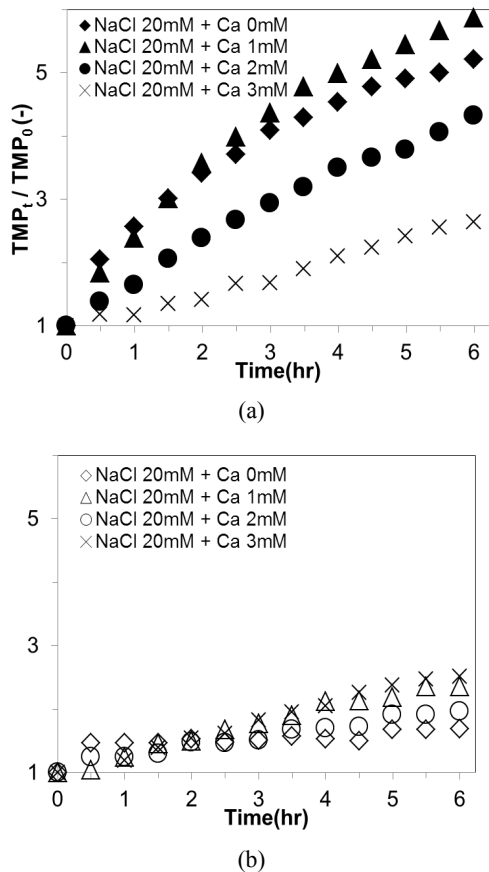


Fig. 4. Fouling rate with calcium concentrations and NaCl 20 mM (a) without aeration and (b) with aeration (air flow rate = 5 L/min).

3.3. NaCl 농도에 의한 파울링 영향

용액 조성에 따른 sodium alginate 파울링 거동을 좀 더 관찰하기 위해 NaCl를 투여하여 파울링 실험을 진행하였다. 동일한 10 mg/L의 sodium alginate 농도에서, 네 가지의 칼슘 이온 농도(0, 1, 2, 3 mM)를 지니는 용액에 NaCl을 20 mM 투여한 후 파울링 거동을 관찰하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. NaCl이 존재하지 않는 경우(Fig 3.(a))와는 달리 칼슘 이온의 농도를 1 mM로 증가시켰을 때 파울링 속도는 칼슘 이온이 없는 경우에 비해 더욱 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 칼슘 이온의 농도를 1 mM 이상으로 증가시켰을 시 파울링 속도는 다시 감소하였다. Sodium alginate 용액에서 이온 강도의 증가로 인해 칼슘 이온과 aglinate 사이 가교작용이 향상되고 이로 인해 음전하를 띤 멤브레인 표면에서 alginate의 흡착이 향상되어 파울링 속도가 증가한 것으로 판단된다[9]. 그러나 칼슘 이온의 농도를 더욱 증가시킨 경우 나트륨과 sodium alginate의 카르

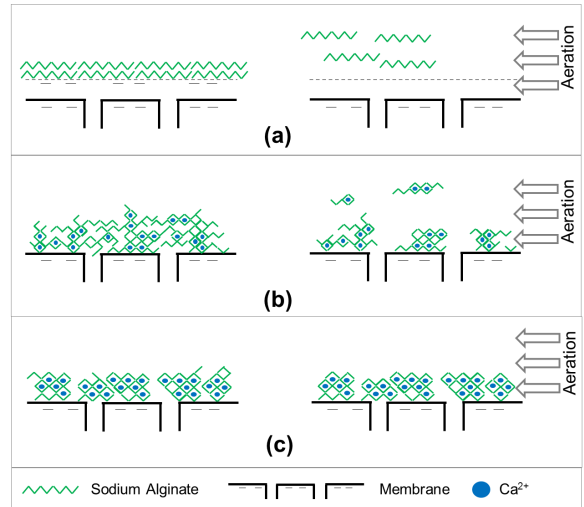


Fig. 5. Mechanism of sodium alginate (SA) fouling caused by (a) SA itself, (b) SA + NaCl + low calcium concentration ($[Ca^{+2}] < 2 \text{ mM}$) and (c) SA + NaCl + high calcium concentration($[Ca^{+2}] > 2 \text{ mM}$).

복실기간 경쟁 흡착으로 오히려 alginate의 응집현상을 강화시킬 수 있었던 것으로 사료된다. Liu 등은 sodium alginate와 마찬가지로 칼슘에 의해 egg-box 효과 및 젤 형성이 일어나는 현상을 휴민산을 적용하여 실험하였는데, 칼슘 농도의 증가에 따라 공극 막힘에 의한 막 저항 및 케이크에 의한 막 저항 모두 감소하는 것을 확인하였다[18]. Xin 등의 연구에 의하면 일정 이온 강도 (50 mM) 환경에서 낮은 칼슘 이온 농도($[Ca^{+2}] < 1 \text{ mM}$)는 단층형의 젤 형성시키고, 2에서 6 mM 범위의 높은 칼슘 이온 농도에서는 상호 연결된 다중층의 젤을 형성하여 여과시 멤브레인 표면의 케이크 저항이 크게 증가하는 것으로 관찰하였다. 한편 이보다 높은 칼슘 이온 농도($[Ca^{+2}] > 7 \text{ mM}$)에서는 alginate 체인이 조밀하게 뭉치며 구와 비슷한 구조를 형성함으로써 케이크 저항은 떨어진다고 설명하였다[11].

동일 용액 조성 조건에서 공기 폭기에 따른 파울링 거동을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 NaCl 농도가 증가한 경우 공기 폭기에 의한 파울링 감소효과는 상대적으로 낮은 것으로 관찰되었다. 특히 칼슘 농도가 3 mM인 경우 공기 폭기에 의한 파울링 감소효과는 공기 폭기가 없는 경우와 비교하였을 때 거의 관찰되지 않았다. 이는 비록 칼슘-alginate 파울링 층의 형성으로 인해 발생하는 저항은 입자 크기 증가에 의해 감소할 수 있으나(Fig 4(a)), 높은 NaCl 농도(20 mM)에서 형성된 파울링 층의 가역성은 감소하는 것으

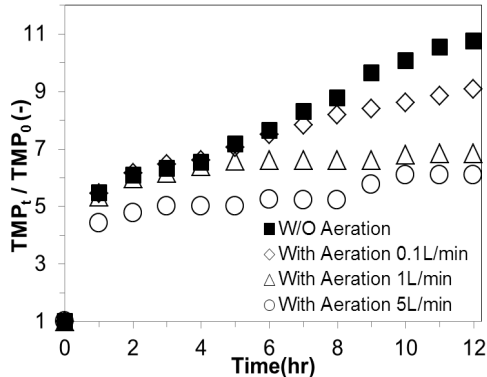


Fig. 6. Fouling rate with high SA and NaCl concentrations.

로 사료된다. NaCl 및 칼슘 이온이 존재 유무 및 폭기 유무에 따른 sodium alginate 파울링의 거동에 관한 개념도는 Fig. 5에 제시하여 나타내었다.

3.4. 고농도 염농도와 Sodium alginate 농도에서 파울링 관찰

고농도 sodium alginate에서 공기 폭기 효과를 관찰하고자 해수 조건에 근접하는 100 mg/L의 sodium alginate 농도 및 530 mM의 NaCl 그리고 9 mM의 칼슘 농도[6]에서 공기 폭기 유량을 0, 0.1, 1, 5 L/min으로 변화시켜 파울링 변화를 관찰하였다. 그림 Fig. 6에 나타난 바와 같이 공기 폭기량을 0.1 L/min에서 1 L/min로 증가 시 파울링 속도는 매우 감소할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 공기 폭기량을 5 L/min 증가 시 파울링 감소 정도는 1L/min와 비교 시 큰 차이는 없었다. 높은 공기 폭기량에 의한 여과 초기의 파울링 저감에도 불구하고, 막 운전시간이 10시간 이상 경과하는 경우 파울링 속도에는 큰 차이가 관찰되지 않아 운전시간의 경과에 따라 공극 막힘에 의한 파울링 발생 보다는 막 표면 케이크층 형성에 의한 파울링이 더 큰 비중을 차지하는 것으로 보이며, 일정 폭기량 이상에서는 케이크층에 대한 파울링 감소효과는 낮은 것으로 관찰되어 alginate 파울링 감소를 위한 최적의 공기 폭기량이 존재함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 침지식 정밀여과막 시스템에서 다양한 칼슘 농도 및 NaCl 농도에서 sodium alginate의 파울링 거동을 다양한 용액조성에서 공기 폭기의 유무에

따라 파울링 현상을 관찰하였다. 순수한 sodium alginate만을 여과한 경우 공기 폭기가 없는 경우 파울링 속도는 alginate 농도가 증가하면서 증가하였다. 그러나 공기 폭기 하에 여과시간에 따른 alginate 파울링 현상은 관찰되지 않았다. NaCl 농도가 낮은 경우 칼슘이온의 존재여부와 상관없이 공기 폭기에 의한 파울링 저감 효과는 매우 뛰어났다. 반면 NaCl 농도가 증가한 경우 칼슘이온 농도가 증가할수록 공기 폭기에 의한 alginate 파울링 저감효과는 감소하였다. 해수의 성상과 유사하게 상대적으로 매우 높은 NaCl 농도와 칼슘이온 농도에서 공기 폭기에 의한 고농도 alginate 파울링 저감 효과가 있었다. 그러나 여과시간의 경과에 따라 공극 막힘에 의한 파울링 보다 케이크 층에 의한 파울링이 주로 발생하여 파울링 저감 효과는 공기 폭기량이 상대적으로 낮은 경우(1 L/min)와 큰 차이가 없어 고농도 alginate 파울링의 감소를 위한 최적의 폭기량이 존재함을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2016년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(해양에너지 융복합 인력양성).

Reference

1. H. S. Jang, D. E. Kwon, and J. H. Kim, "Seawater desalination pretreatments and future challenges", *Membr. J.*, **25**, 301 (2015).
2. W. N. Lee, S. W. Woo, B. S. Park, J. J. Lee, J. H. Min, S. W. Park, S. N. You, G. J. Jun, and Y. J. Baek, "Economic feasibility study for MF system as a pretreatment of SWRO in test bed desalination plant", *Desalin Water Treat.*, **51**, 6248 (2013).
3. Y. Ye, L. N. Sim, B. Herulah, V. Chen, and A. G. Fane, "Effects of operating conditions on submerged hollow fibre membrane systems used as pre-treatment for seawater reverse osmosis", *J. Membr. Sci.*, **365**, 78 (2010).
4. S. H. Jeong, Y. J. Choi, T. V. Nguyen, S.

- Vigneswaran, and T. M. Hwang, "Submerged membrane hybrid systems as pretreatment in seawater reverse osmosis (SWRO): Optimisation and fouling mechanism determination", *J. Membr. Sci.*, **411-412**, 173 (2012).
5. A. Blandino, M. Macias, and D. Cantero, "Formation of calcium alginate gel capsules: Influence of sodium alginate and CaCl₂ concentration on gelation kinetics", *J. Biosci. Bioeng.*, **88**, 686 (1999).
 6. X. Jin, X. Huang, and E. M. V. Hoek, "Role of specific ion interactions in seawater RO membrane fouling by alginic acid", *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3580 (2009).
 7. K. Katsoufidou, S. G. Yiantsios, and A. J. Karabelas, "Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by Sodium alginate and flux recovery by backwashing", *J. Membr. Sci.*, **300**, 137 (2007).
 8. H. C. Kim and B. A. Dempsey, "Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM", *J. Membr. Sci.*, **428**, 190 (2013).
 9. P. V. D. Brink, A. Zwijnenbur, G. Smith, H. Temmink, and M. V. Loosdrecht, "Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration", *J. Membr. Sci.*, **345**, 207 (2009).
 10. Y. Ye, L. Clech, V. Chen, A. G. Fane, and B. Jefferson, "Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances", *Desalination*, **175**, 7 (2005).
 11. Y. Xin, M. W. Bligh, A. S. Kinsela, Y. Wang, and T. D. Waite, "Calcium-mediated polysaccharide gel formation and breakage: Impact on membrane foulant hydraulic properties", *J. Membr. Sci.*, **475**, 395 (2015).
 12. A. Resosudarmo, Y. Ye, P. Le-Clech, and V. Chen, "Analysis of UF membrane fouling mechanisms caused by organic interactions in seawater", *Water Res.*, **47**, 911 (2013).
 13. D. Jermann, W. Pronk, S. Meylan, and M. Boller, "Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production" *Water Res.*, **41**, 1713 (2007).
 14. W. J. C. V. D. Ven, K. V. Sant, I. G. M. Punt, A. Zwijnenburg, A. J. B. Kemperman, W. G. J. V. D. Meer, and M. Wessling, "Hollow fiber dead-end ultrafiltration: Influence of ionic environment on filtration of alginates", *J. Membr. Sci.*, **308**, 218 (2008).
 15. H. Treml, S. Woelki, and H. -H. Kohler, "Theory of capillary formation in alginate gels", *Chem. Phys.*, **293**, 341 (2003).
 16. G. T. Grant, E. R. Morris, and D. A. Rees, "Biological interaction between polysaccharides and divalent cations : The egg-box model", *FEBS Lett.*, **32**, 195 (1973).
 17. X. M. Wang and T. D. Waite, "Gel layer formation and hollow fiber membrane filterability of polysaccharide dispersions", *J. Membr. Sci.*, **322**, 204 (2008).
 18. Y. Liu, X. Li, Y. Yang, W. Ye, J. Ren, and Z. Zhou, "Effect of ionic strength and calcium ions on humic acid fouling of hollow-fiber ultrafiltration membrane", *Desalin Water Treat.*, **54**, 2976 (2015).