

역충격을 이용한 프리엔드 중공사막의 오염 특성 연구

장 진 호 · 정 재 용 · 이 재 운* · 노 수 홍[†]

연세대학교 환경공학과, *국립환경연구원 수질공학과
(2000년 12월 7일 접수, 2001년 4월 11일 채택)

Fouling Characteristics of Free-end Hollow Fiber Membrane with Backpulsing

Jin-ho Chang · Jae-yong Jung · Jae-woon Lee · Soo-hong Noh[†]

Dept. of Environmental Engineering, Yonsei University

*Wastewater Engineering Division, National Institute of Environmental Research

(Received December 7, 2000, Accepted April 11, 2001)

요 약 : 중공사막의 일단이 자유롭게 움직여 막 오염 현상을 줄일 수 있도록 고안된 침지형 프리엔드 중공사막 모듈에 아주 짧은 주기로 역세척 실시하는 역충격을 적용하여 중공사막의 기초 오염 특성을 조사하였다. 본 연구에 사용된 막은 폴리설폰(PS, polysulfone)과 폴리아크릴로니트릴(PAN, polyacrylonitrile) 재질의 내경 0.7 mm, 외경 1.3 mm, 분획분자량 50,000인 한의 여과막을 사용하여 모듈을 제작 후 MLSS 10,000 mg/L의 반응조에 침지하였다. PS 중공사막의 역충격 유무에 따른 투과율과 압력 변화를 측정하였다. 역충격을 가하지 않은 경우, 모듈의 투과율은 초기 3시간 동안 급격히 감소하였고 150시간 이후에 일정한 투과율을 나타내었다. 역충격을 가한 모듈의 투과율 감소율은 현저히 줄어들었다. PS과 PAN 재질 중공사막의 역충격에 대한 영향을 15 kPa에서 비교한 결과 초기 투과율은 PS 막이 19 lmh, PAN 막이 16 lmh이었다. 그러나 PS 막은 급격한 막 오염으로 인하여 압력이 30 kPa까지 상승하였고 PAN 막은 15 kPa에서 거의 일정하게 유지되었다. 160시간 이후 역충격을 멈추었을 때 PAN 막의 투과율은 역충격이 있을 때보다 더욱 감소하였고 PS 막은 역충격을 주었을 경우와 비슷한 투과율을 나타내었다. PAN 막은 역충격으로 인하여 막의 오염이 지연되고 있는 상태에서 역충격의 영향이 없어지므로 막의 오염이 계속적으로 생기는 것이고, PS 막의 경우는 초기의 급격한 막의 오염 때문에 역충격으로 인한 막오염 지연효과가 적었다.

Abstract : Main objectives of this work are to investigate basic fouling characteristics and effects of backpulsing on the fouling control in the free-end membrane module used in submerged membrane bioreactors. UF hollow fiber membranes(PS and PAN) were used in this work. The membranes have a MWCO of 50,000 with ID of 0.7 mm and OD of 1.3 mm. The size of bioreactor was a diameter of 20 cm and a height of 50 cm, and the concentration of MLSS in bioreactor was 10,000 mg/L. In the flux and pressure variations of PS membrane, for the membranes without backpulsing, the flux decreased sharply for initial 3 hours and then the steady state flux was obtained after 150 hours. For the membrane with backpulsing, the decrement of the flux was reduced remarkably. In comparison of PS and PAN membranes, initial fluxes were 19 lmh and 16 lmh for PS and PAN, respectively. The pressure of PS membrane was sharply increased to 30 kPa due to fouling and the flux was rapidly decreased. For PAN membrane, the pressure was maintained constantly at 15 kPa and the flux was gradually decreased. When the backpulsing was stopped after 160 hours, the flux of PAN membrane was decreased. There was no significant difference in flux between PS membrane with backpulsing and without backpulsing mainly due to the compaction of fouling layer in the fiber.

1. 서 론

분리막 공정은 여러 산업과 의학 분야에 사용 가능한 분리의 대안이 되어 왔는데 분리막의 오염 현상(fouling) 때문에 널리 보급되지 못하는 실정이다. 그러한 막오염 현상을 규명하고 극복하기 위한 많은 연구는 농도 분극층의 제거에 초점을 맞추어 왔는데 농도 분극층이 투과율을 감소시키는 주요 요인으로 고려되어 왔다[1-3]. 그러나 농도 분극에 의한 투과율의 감소는 모듈의 구조를 변경한다든지 십자 흐름 속도를 증가시키는 방법 등에 의하여 투과율의 증가를 가져왔으나 입자와 막간의 상호작용(흡착, 유로 밀폐), 입자와 입자간의 상호작용과 관련된 비가역적인 막 폐쇄 등의 고려가 필요하다.

이러한 비가역적인 막 폐쇄를 극복하기 위하여 역류세척(backflushing)의 방법이 도입되었으며 이는 막분리 공정에서 간헐적으로 막을 반대로 통과하는 흐름을 주어 막 표면에 입자가 흡착되거나 막 세공을 막는 현상을 감소시키기 위하여 사용되어 왔다[4-8].

역충격(backpulsing)의 목적은 막을 통과하는 농축 수쪽에서 투과수쪽으로의 흐름에 반대 방향으로 아주 빠른 빈도로 압력을 가하여 막세공을 막는 현상을 감소시키고 막표면의 케이크층의 저항을 최소화시켜 투과 효율을 최대화하기 위한 것이다. 역충격은 분 단위 대신 0.1초 단위로 압력을 가한다는 점에서 역류세척과 기본적으로 다르다. 그러므로 역충격은 동적인 공정이고 기존 MF/UF의 역류세척에서는 얻을 수 없는 순간적인 효과를 나타낸다. 막을 통과하는 압력이 반대가 될 때 유체의 가속과 관성에 의한 부가적인 힘이 막세공을 막으려 하는 입자에 주어 효과적으로 막 표면에서 입자를 제거할 수 있다. 역충격 공정은 또한 막 폐쇄 등을 일으키는 입자를 막표면으로부터 벌크 흐름 쪽으로 이동을 촉진시키는데 이것은 농도 분극 현상을 줄이고 투과수량을 증가시킬 수 있다.

V. G. J. Rodgers와 R. E. Sparks[9]는 서로 다른 분자량을 가진 단백질의 분별에 역충격을 사용하였는데 역충격 빈도는 0.5 Hz, 2 Hz, 5 Hz를 사용하여 투과도(permeability)는 6배에서 64배까지 증가되었

다. 또한 Sanjeev G. Redkar와 Robert H. Davis[10]는 역충격을 효모의 분리에 사용하였는데 최적의 역충격 시간은 정방향 여과시간이 1.5, 3, 5초일 때 각각 0.1, 0.2, 0.3초로 나타났고 투과율은 역충격이 없을 때와 비교하여 8배 가량 되었다. 그리고 G. Jonsson과 I. G. Wenten[11]은 역충격을 맥주 정제 공정에 사용하였는데 5초 간격으로 0.1초 동안 역충격을 주었을 때 10배 가량의 투과수량의 증가를 얻었고 500 L를 5 L까지 농축시키는 공정에서도 일정한 투과율을 얻었으며 Sanjeev G. Redkar 등[12]은 높은 빈도의 역충격 하에서 농도 분극과 비분극화에 대한 모델식을 연구하였다.

그러나 이렇게 효과적인 역충격 방법을 사용할 때는 기존의 막분리 공정에 부가적으로 역충격을 주기 위한 장치가 추가되어야 하며 그에 따라 공정이 복잡하여지고 에너지가 더 사용되는 문제점을 안고 있는데 이것을 해결하기 위하여 추가적인 장치 없이 격막 펌프를 사용하여 기존의 막분리 공정만으로 역충격을 줄 수 있는 장치를 고안하고 가정하수 처리장치 중 폭기조에 중공사막의 한쪽 끝이 자유롭게 움직일 수 있도록 고안된 프리엔드(free-end) 중공사막모듈을 침지하여 적용 가능성을 알아보는 것이 본 논문의 연구 목적이다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 분리막 모듈

본 실험에서 사용한 막은 PS(삼보글로브 제품)과 PAN(대림산업 제품) 재질의 비대칭형 중공사막으로서 분획 분자량이 50,000인 두 가지 막을 사용하였는데 막의 특성을 Table 1에 정리하였다. 막모듈은 반응조 내에 직접 담그는 침지형으로 하고 격막 펌프를 이용하여 흡입식으로 운전되며 중공사막 30가닥을 한쪽은 에폭시로 포팅(potting)을 하고 한쪽은 폭기에 의하여 막오염을 최소화시키기 위하여 자유롭게 움직일 수 있도록(free-end) 제작하였으며 모듈의 중앙에 산기관을 설치하여 공기에 의한 막의 흔들림과 스크러빙(scouring) 효과를 최대화하였으며 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

반응조내의 식중 슬러지는 연세대학교 매지캠퍼

Table 1. Description of Membranes

| Material | MWCO | ID(mm) | OD(mm) | Membrane Area(m ²) |
|-------------------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| Polyacrylonitrile | 50,000 | 0.9 | 1.4 | 0.034 |
| Polysulfone | 50,000 | 0.8 | 1.3 | 0.033 |

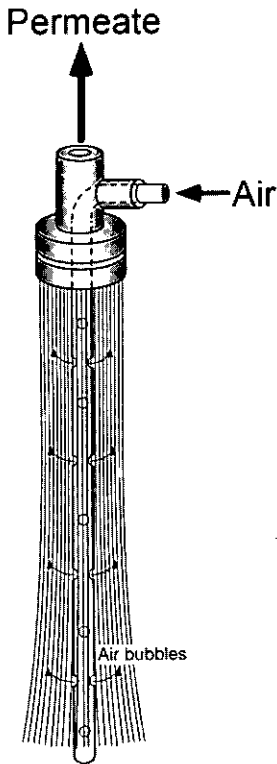


Fig. 1. Schematic diagram of free-end hollow fiber module.

스 하수종말처리장의 폭기조에서 채취하여 농축시켜 사용하였고 MLSS 농도는 10,000 mg/ℓ를 유지시켜 주었으며 주입한 기질 폐수도 동 하수종말처리장 유입수를 사용하였고 COD는 200~300 mg/ℓ 가량 되었다.

2.2. 역충격용 격막 펌프(diaphragm pump)

본 실험에 사용된 펌프(G/4a 0308 PPI, ProMinent)는 역충격을 발생시키기 위하여 기존의 격막펌프에 변형을 주어 펌프에서 발생하는 펄스를 이용한 것이다. 역충격 발생 원리에 대하여 살펴보면 Fig. 2는 정상상태의 펌프의 작동 원리를 도식하였는데 펌프 내의 격막이나 피스톤의 작용으로 뒤로 당겨지면 아래쪽의 구슬을 위로 끌어올리는 힘이 작용되어 열려져서 물이 들어올 수 있도록 하며, 앞으로 밀리면 들어와 있던 물이 위쪽의 구슬을 밀어서 밖으로 나가게 된다. 그런데 Fig. 3에서와 같이 아래쪽의 구슬을 받치고 있는 고무링을 1/4 가량 절단하면 격막이나 피스톤이 뒤로 당겨져 물이 들어올 때는 정상상태의 격막 펌프의 작용과 같지만 앞으로 밀리면 일부분의 물은 위쪽 구슬을 밀어 올려 밖으로 나가지만 일부분의 물은 아래쪽의 구슬을 받치고 있는 고무링의 절단된 공간으로 나시 내려가게 된다. 이때 밑의 물이 들어오는 쪽에 중공사막을 설치하게 되면 시론에서 언급한 것처럼 다른 추가적인 장치

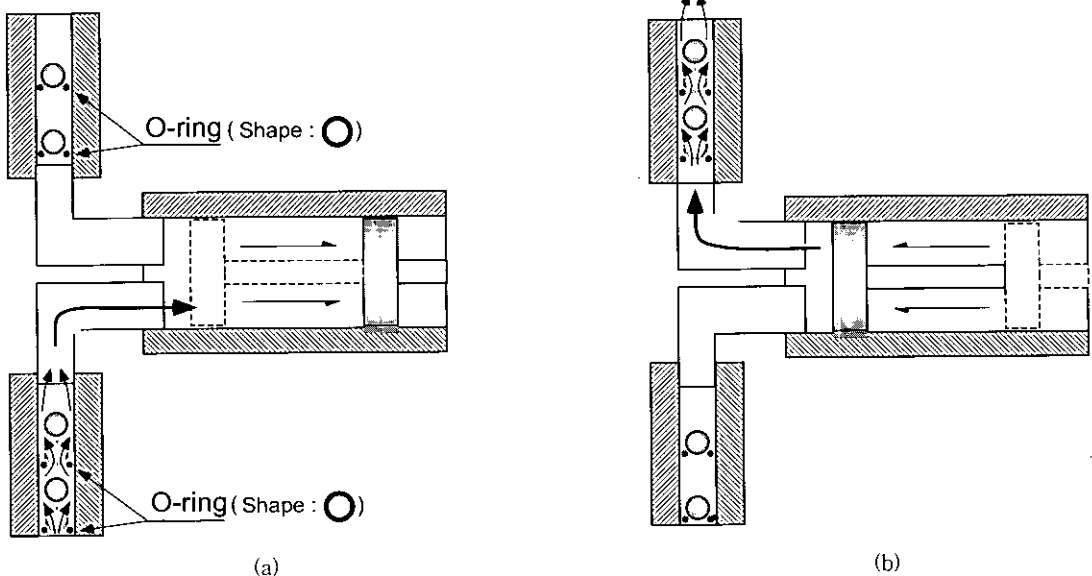


Fig. 2. Schematic diagram of diaphragm pump with normal ring.

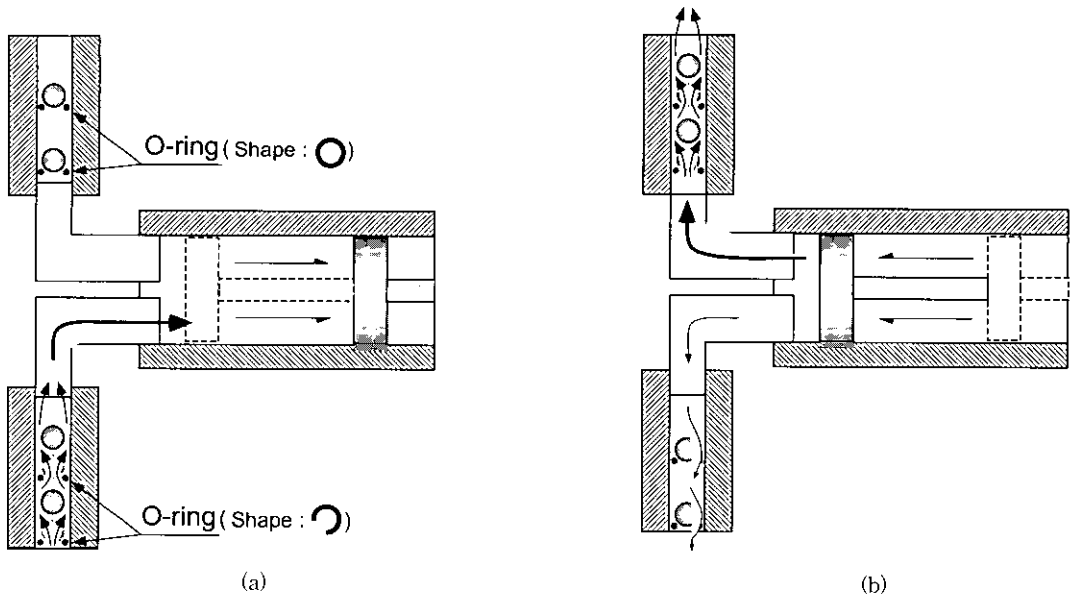


Fig. 3. Schematic diagram of diaphragm pump with cutted ring.

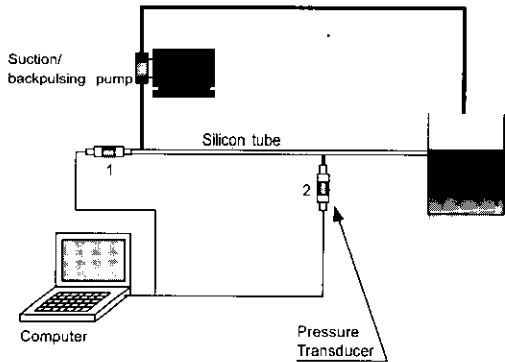


Fig. 4. Experimental set-up for measurement of backpulsing.

없이 막의 오염 현상을 저감시키는 역충격의 효과를 얻을 수 있다. 그리고 추가적인 장치를 사용하여 역충격을 줄 때는 역충격 시간동안은 펌프를 정지시켜 막을 통과하는 투과수의 흡인을 멈추어야 하지만 절단된 고무링이 들어있는 격막 펌프를 사용 시에는 연속적인 투과가 가능하다.

2.3. 역충격 확인 실험

본 실험 장치는 역충격용 격막 펌프를 이용하여 앞에서 알아본 바와 같이 실제로 역충격의 영향이 있는지를 알아보기 위하여 Fig. 4와 같은 장치를 사용하였다.

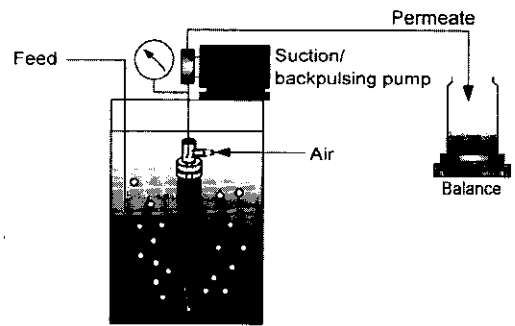


Fig. 5. Schematic diagram of backpulsing membrane bioreactor.

Fig. 4에 보여지는 바와 같이 역충격용 격막 펌프를 사용하여 증류수를 증공사막과 내경이 같은 실리콘 관대를 순환시키고 격막 펌프에 절단링을 장착하여 역충격되는 압력을 압력변환기 (pressure transducer, VPRQ-46, VALCOM) 1, 2를 사용하여 측정하였고 오차 범위는 $\pm 0.5\%$ 였으며 그 측정된 자료들은 자동적으로 LabView라는 프로그램을 통하여 컴퓨터에 저장되었다. 여기서, 압력변환기 1, 2 사이의 실리콘 튜브 길이를 20, 50, 100 cm로 변화를 주면서 길이에 따른 역충격 영향을 측정하였다.

2.4. 침지형 역충격 증공사막모듈 실험

본 연구에 사용된 실험 장치의 공정도는 Fig. 5와

같다. 생물반응조는 내경 20 cm, 높이 50 cm의 아크릴 관으로 제작하였고 슬러지의 산소 공급과 막의 오염 감소를 위하여 5 l/min의 양으로 산기관을 통하여 공기를 공급하였고 역충격 격막 펌프를 통과하여 나온 투과수는 전자 저울(PG5002-S, METTLER TOLEDO)로 받아져서 플럭스를 측정하였다. 본 실험에서의 플럭스와 압력의 오차 범위는 각각 ± 0.1 g과 ± 1.5 %였다.

실험은 먼저 PS 재질의 중공사막과 정상적인 고무링을 장착한 역충격 격막 펌프를 사용하여 200 시간 동안 플럭스의 변화를 측정하였고 그 후 사용된 중공사막 모듈을 차아염소산나트륨(NaOCl) 200 ppm으로 압력은 0.8 kg/cm²에서 30분간 역세척한 후 순수 테스트를 거쳐 절단링으로 바꾸어 장착한 다음 플럭스 변화를 측정하였다.

그리고 PAN과 PS 재질로 된 중공사막 모듈을 새로이 제작하여 절단링을 장착한 역충격 격막 펌프를 사용하여 재질에 따른 플럭스의 변화를 조사하였으며 정상 상태 플럭스가 측정된 후 다시 정상링으로 바꾸어 장착하여 플럭스의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 길이에 따른 역충격의 영향

Fig. 4의 실험 장치를 이용하여 중공사막과 내경이 같은 실리콘 튜브의 길이에 따른 역충격의 영향 여부에 관한 결과를 Fig. 6에 나타내었는데 오른쪽 그래프는 왼쪽 그래프에서 한 개의 피크를 확대하여 보인 것이다. 압력변환기 1과 2에서 측정된 압력은 튜브 내에 물이 흘러가면서 생기는 압력 손실로 인하여 튜브의 길이(압력변환기 1과 2 사이의 간격)가 20 cm, 50 cm, 100 cm로 길어질수록 압력변환기 2에서 측정된 압력은 0.794, 0.595, 0.439 kg/cm²으로 감소하였으며 피크가 생기는 시간 차이도 각각 0.006, 0.015, 0.029초로 증가하였다. 이상은 예상과 같은 결과를 나타내었으며 역충격시 중공사막이 길어질수록 중공사막 말단에 걸리는 압력은 감소하지만 흡입시에는 중공사막의 말단보다는 전단(흡입펌프와 가까운 쪽)에 진공이 더 걸리게 되어 막오염이 심화되므로 역충격 격막 펌프에 의하여 발생되는 역방향의 압력이 효과적이라고 판단된다.

3.2. 역충격에 따른 투과율 변화

PS 중공사막의 시간에 따른 투과율 변화와 압력의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 역충격을 주지 않은

새로운 막의 경우, 초기 3시간 동안 투과율은 급격히 감소하였고 그 후 서서히 감소하다가 150시간이 지난 후 일정한 투과율을 나타내었으며 압력은 시간에 따라 서서히 증가하다가 150시간이 지난 후 거의 일정해졌다. 이렇게 사용된 막을 차아염소산나트륨(NaOCl) 200 ppm으로 압력은 0.8 kg/cm²에서 30분간 역세척하여 새로운 막의 순수 투과율의 70%까지 회복시킨 후 역충격을 주기 위하여 격막 펌프의 고무링을 절단링으로 교체하고 실험한 결과 투과율은 10시간이 지난 후 거의 일정하여 졌으나 앞의 실험에서 생성된 막오염으로 인하여 압력은 30 kPa에서 45 kPa 까지 증가하다가 100시간이 지난 후 일정하여 졌다.

본 실험은 역충격을 주지 않은 새로운 막과 역충격을 준 역세척 된 막으로 실험하였고 역충격 펌프를 이용하여 초기에 설정된 압력에서 다른 조작없이 시간에 따른 압력과 투과율의 변화만을 측정하여 압력과 투과율에 계속적으로 변하게 되므로 이러한 실험 결과를 역충격을 주지 않은 경우와 준 경우를 비교하기 위하여 먼저 투과율(J)을 가해준 압력(P)으로 나누어주고 이 값을 초기값, (J/P)₀로 나누어주어 초기값에 대하여 얼마나 감소하였는지를 Fig. 8에서 비교하였다. 그 결과 150시간까지는 역충격의 유무에 관계없이 거의 같은 값을 보이지만 150 시간이 지나면서 역세척에 의하여 재 사용된 막임에도 불구하고 역충격을 준 값들이 높아져서 역충격이 효과가 있음을 알 수 있었다.

3.3. 막의 재질에 따른 역충격의 효과

PS과 PAN의 재질로 제작된 중공사막을 이용하여 투과율과 압력이 일정해지는 160시간까지는 격막펌프의 고무링을 절단링으로 사용하여 역충격을 주어 실험하였고 그 이후에는 정상링을 사용하여 투과율 및 압력변화를 측정한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

초기 투과율은 PS 막이 19 lmh, PAN 막이 16 lmh 이었고 압력은 두 가지 막이 같은 15 kPa에서 시작하였으나 PS 막은 급격한 막오염으로 인하여 압력은 30 kPa로 상승하였고 투과율도 빠르게 감소하였으나 PAN 막의 경우는 15 kPa에서 거의 일정하게 유지되었고 투과율도 완만히 감소하였다. 이는 PAN 막이 PS 막에 비하여 친수성이 강하기 때문에 오염물질에 의한 영향이 적었기 때문으로 생각된다 [15,16]. 160 시간 이후 격막 펌프의 고무링을 정상링으로 교체하여 역충격의 영향을 배제하였을 경우 절단링에 의하여 손실되는 압력 손실이 없어서 막

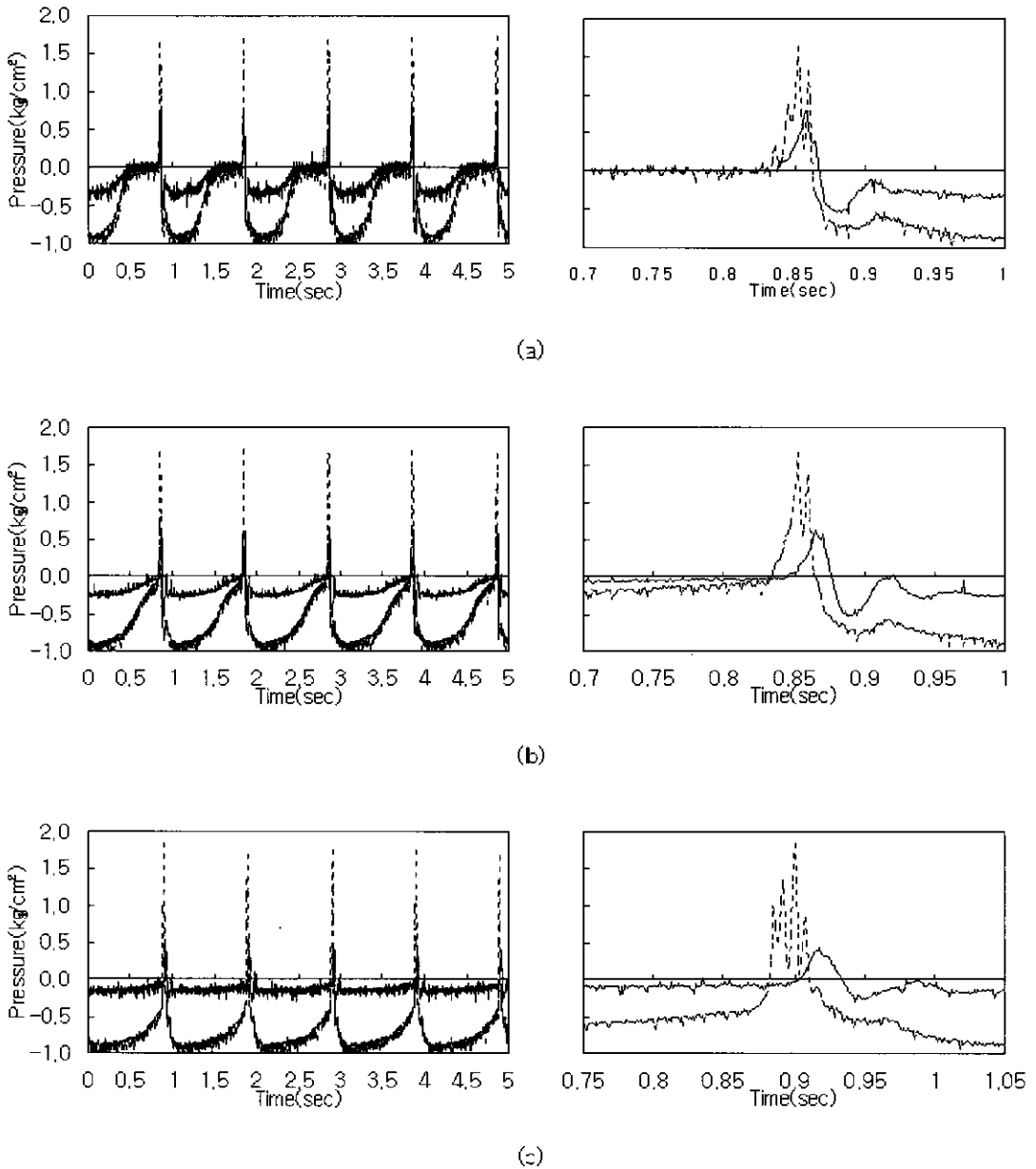


Fig. 6. Effects of tube length on backpulsing pressure: (a) 20 cm, (b) 50 cm, (c) 100 cm.

(--- : pressure of transducer 1, — : pressure of transducer 2)

에 작용하는 압력이 높아지므로 투과율의 일시적인 증가를 나타내지만 그 후 PAN 막은 지속적인 감소를 나타내어 역충격이 있을 때의 투과율보다 더욱 감소하였고 PS 막은 역충격을 주었을 경우와 같은 투과율을 나타내는데 이는 PAN 막은 역충격으로 인하여 막의 오염이 지연되고 있는 상태에서 역충

격의 영향이 없어지므로 해서 막의 오염이 계속적으로 생기는 것이고 PS 막의 경우는 급격한 막의 오염 때문에 역충격으로 인한 막오염 지연 효과가 적었던 것으로 생각된다.

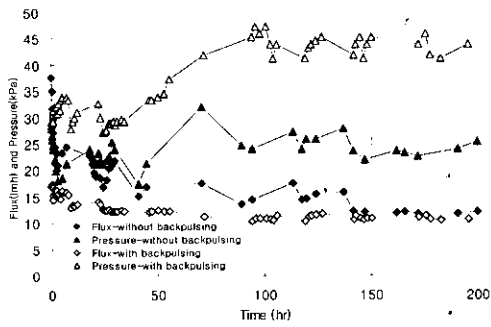


Fig. 7. Variations of flux and pressure with time.

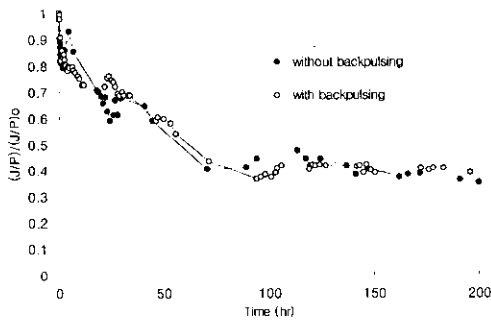


Fig. 8. Effects of backpulsing on $(J/P)/(J/P)_0$.

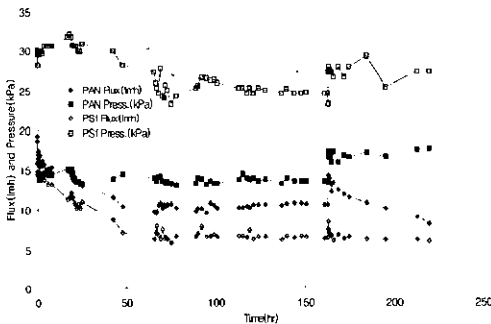


Fig. 9. Variations of flux and pressure on membrane material.

4. 결론

기존의 막분리 공정에 부가적인 역충격 장치 없이 격막 펌프를 사용하여 기존의 막분리 공정만으로 역충격을 줄 수 있는 장치를 고안하여 하수 처리장치 중 폭기조에 중공사막을 침지하여 적용 가능성을 알아보았다.

격막 펌프를 이용한 역충격 확인 실험에서 실리 큰 튜브 길이가 20, 50, 100 cm로 변환에 따라 압력

변환기 2에서 측정된 압력은 0.794, 0.595, 0.439 kg/cm²으로 감소하였으며 피크가 생기는 시간 차이도 각각 0.006, 0.015, 0.029초로 증가하였다. 이는 중공사막이 길어질수록 중공사막 말단에 걸리는 압력은 감소하지만 역충격 격막 펌프에 의하여 역방향의 압력이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 역충격의 영향을 알아보기 위하여 PS 막으로 정상링과 절단링으로 투과율과 압력 변화를 측정한 결과 150시간 이후에 일정한 값들을 나타내었고 투과율을 압력으로 나누어주고 이 값들을 초기값, $(J/P)_0$ 로 나누어준 결과 150시간까지는 역충격의 유무에 관계없이 거의 같은 값을 보이지만 150시간이 지나면서 역충격을 준 값들이 큰 값을 나타내어 역충격이 효과가 있음을 알았다. 마지막으로 PS 막과 PAN 막을 사용하여 역충격의 영향을 조사하여 본 결과 PAN 막이 PS 막보다 친수성이 강하여 막오염으로 인한 영향이 상대적으로 적어 정상상태의 투과율은 10 lmh를 나타내었고 PS 막은 6.5 lmh를 나타내었으며 160시간 이후 정상적인 링으로 교환하여 역충격을 주지 않은 상태에서는 초기에는 압력의 증가로 두 가지 막 모두 투과율이 증가하였으나 PAN 막은 계속적으로 투과율이 감소하였고 PS 막은 역충격을 주었을 때의 투과율과 같아 졌다. 이는 PAN 막은 역충격으로 인하여 막의 오염이 지연되고 있는 상태에서 역충격의 영향에 없어져 막의 오염이 계속 일어나지만 PS 막의 경우는 급격한 막의 오염 때문에 역충격으로 인한 막오염 지연 효과 없이 투과율이 계속적으로 감소하여 정상상태 투과율에서 일정해진 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 부가적인 역충격 장치 없이 격막 펌프의 고무링 변형으로 역충격을 발생시켜 투과율을 향상시키는 결과를 나타내었으며 생물학적 처리 공정에 충분히 적용할 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 1998년도 연세대학교 매지 학술연구비 지원에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. S. Michaels, *Chem. Eng. Prog.*, **64**(12), 31 (1968)
2. W. F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels, and L. Nelsen, *Membrane Sci. and Technol.*, p. 47, J.

- Flinn, ed., Plenum Press, New York (1970)
3. A. Jönsson and G. Trägårdh, *Chem Eng Process*, **27**, 67 (1990)
 4. A. S. Michaels, *Polymer Science and Technology: 13. Ultrafiltration and Applications*, A. R. Cooper, ed., Plenum Press, New York (1980)
 5. H. von Baeyer, F. Kochinke, M. Marx, R. Schwerdtfeger, D. Schulten, G. Kaczmarczyk, and M. Kessel, *Trans. ASAI0*, Vol. XXIX, p. 739 (1983)
 6. H. von Baeyer, G. Kochinke, and R. Schwerdtfeger, *J. Membrane Sci.*, **22**, 297 (1985)
 7. G. Belfort, T. F. Baltuis, and W. G. Blatt, *Polym. Sci. and Technol.*, **13**, 439 (1980)
 8. A. G. Fane and C. J. D. Fell, *Desalination*, **62**, 117 (1987)
 9. V. G. J. Rodgers and R. E. Sparks, *AIChE J.*, **37(10)**, 1517 (1991)
 10. S. G. Redkar and R. H. Davis, *AIChE J.*, **41(3)**, 501 (1995)
 11. G. Jonsson and I. G. Wenten, *Workshop ASEAN-EU on Membrane Technology*, Kuala Lumpur (1994)
 12. S. G. Redkar, V. Kuberkar, and R. H. Davis, *J. Membrane Sci.*, **121**, 229 (1996)
 13. C. A. Romero and R. H. Davis, *J. Membrane Sci.*, **39**, 157 (1988)
 14. R. H. Davis, *Sep. Purif. Methods*, **21**, 75 (1992)
 15. K. M. Nowak, M. K. Korbutowicz, and T. Winnicki, *Desalination*, **108**, 221 (1996)
 16. L. T. Hodgins and E. Samuelson, U.S. Patent 4,906,379 (1990)