

초음파를 이용한 침출수 처리를 위한 막분리 공정의 막힘현상 개선(II) : 막의 재질, 용질과 복합초음파의 효과 분석

김석완[†] · 임재림* · 이준걸

대구한의대학교 보건환경학과 · *한국수자원공사 수자원연구원 국제상하수도연구소

(2005년 12월 20일 접수, 2006년 2월 8일 채택)

Improvement of Fouling in Membrane Separation Process for Leachate Treatment using Ultrasound(II) : Analysis of Membrane Materials, Solutes and Multi-ultrasonic Effect

Seok-Wan Kim[†] · Jae-Lim Lim* · Jun-Geol Lee

Department of Health Environment, Daegu Haany University

*Korea Institute of Water and Environment, Korea Water Resources Corporation

ABSTRACT : This study evaluated the effect of ultrasonic irradiation on reducing membrane fouling for the treatment of chemically treated leachate and biologically treated leachate. The experiments on improvement of membrane flux according to the membrane types(MF and UF) and membrane materials were performed with changing frequency(40 kHz and 120 kHz) and intensity(200 W and 400 W) of ultrasound in ultrasonic membrane separation apparatus which ultrasound can be periodically irradiated. Additionally, the effect of dual frequency ultrasound which 40 kHz and 120 kHz are irradiated simultaneously was evaluated. The improvement of membrane flux by periodical ultrasound irradiation was higher in microfiltration(MF) membrane than in ultrafiltration(UF) membrane. It was sustained more in the MF membrane of polyvinylidene fluoride(PVDF) than in that of polysulfon(PS). Ultrasonic improvement of membrane flux was different depending on the characteristics of target wastewater. It was sustainably maintained without reclogging using dual frequency ultrasound although the improvement of membrane flux was lower.

Key Words : *Ultrasound, Membrane Separation, MF, UF, Leachate, Cleaning*

요약 : 본 연구에서는 화학적 1차 처리 침출수(시료 I)와 생물학적 처리 침출수(시료 II)를 대상으로 한 막 분리 공정에서 막의 막힘현상을 개선하기 위한 기술로서 초음파 조사방법을 도입하여 그에 대한 영향을 평가하였다. 초음파의 투과속도 개선효과에 관한 실험은 주기적으로 초음파를 조사할 수 있는 초음파-막 분리장치를 제작하여 막의 재질(PS과 PVDF)과 막의 종류(MF와 UF), 초음파의 단일 주파수(40 kHz와 120 kHz), 초음파의 세기(200 W와 400 W)에 따라 실시하였으며, 아울러 40 kHz와 120 kHz를 동시에 사용하는 복합 초음파 조사 실험을 실시하였다. 주기적인 초음파 조사에 관한 시나리오 실험을 통해 UF막과 MF막을 비교한 결과 MF계열의 막에서 더 높은 투과속도의 개선효과를 나타냈으며, 두 가지 PS와 PVDF재질로 만들어진 MF막의 경우 PVDF재질의 MF막이 더 높은 개선효과를 지속적으로 나타내었다. 또한 용액(폐수)의 특성에 따라 초음파 조사에 의한 투과속도의 개선효과가 다르게 나타났으며, 두 가지 초음파주파수(40 kHz과 120 kHz)를 동시에 활용한 복합초음파를 주기적으로 조사한 경우에 투과속도의 상승률은 세정효과가 큰 낮은 주파수(40 kHz)의 단일초음파를 이용하는 경우보다 작았으나, 재막힘 현상은 복합초음파를 사용하는 경우가 더 크게 억제되어 막의 투과속도 개선효과가 지속적으로 유지되었다.

주제어 : 초음파, 막분리, 정밀여과, 한외여과, 침출수, 세정

1. 서론

폐기물 침출수의 주된 전통적인 처리방법으로는 혐기성 소화/분해처리, 표준 활성슬러지 처리, 호기성 라군처리, 살수여상법, 회전원판법 등이 있으나, 최근에 생분해성이 낮은 유기물질을 함유한 침출수나 생물학적 처리 후 잔류된 금속이온이나 무기물질, 난분해성 유기물(할로젠 화합물)등을 처리하

는데 물리화학적 고도처리(화학적 응집/침전, 화학적 고급 산화, 활성탄 흡착, MF와 UF 및 RO막 분리 등)기술이 도입되고 있다. 즉 폐수의 특성상 단일 공정을 이용한 침출수 처리에는 한계성이 존재하는 것을 알 수 있다. 최근에 막분리 공정을 물리화학적인 처리나 생물학적인 처리공정에 연계시킨 기술이 침출수의 안전한 처리와 수질을 개선하기 위하여 많이 개발되고 있으며, 현장에 직접 적용하는 사례가 증가되고 있다. 그러나 막 분리기술의 적용에는 막의 단락이나 투과율을 저감시키는 막힘현상 등이 시급히 해결되어야할 문제로 대두되고 있으며, 이를 해결하기 위한 방법의 하나로 초음파

[†] Corresponding author
E-mail: swkim@dhu.ac.kr
Tel: 053-819-1421

Fax: 053-819-1272

조사법을 활용하는 연구가 진행되고 있다.^{1,2)}

초음파-막분리 기술의 연구동향을 분석한 Kyllonen 등은³⁾ 초음파-막분리 공정의 주요 영향인자로 주파수와 세기, 용액의 성질, 막의 특성, 투과속도, 온도, 압력을 제시하였으며, 초음파 막 분리 공정이 효율적인 투과속도 개선방법이나 막의 파괴나 손상에 관한 지속적인 연구도 병행되어야 한다고 제시하였다. Zhu 등⁴⁾은 AGMD(air gap membrane distillation) 시스템에 1 μm polytetrafluoroethylene(PTFE)막에 0.5~5 wt% NaCl의 용액을 통과시켜 20 kHz-90 W의 초음파를 조사하는 경우와 조사하지 않은 경우 투과속도의 변화에 관한 연구에서 초음파의 조사로 25%의 투과속도 개선효과를 확인하였다. 또한 Chai 등⁵⁾은 20 kHz-2.73 W/cm²의 초음파를 1회 조사하여 polysulfon (PS, 10⁶ MWCO)와 polyvinylidene fluoride (PVDF, 0.2 μm pore), polyacrylonitrile(PAN, 10⁶ MWCO) 등의 MF막에서 1~6% peptone 투과시 수세정과 초음파를 동시에 사용하는 경우 세정효과가 좋았다고 보고하였으며, 특히 온도와 초음파 세정효과는 비례관계가 있음을 제시하였으나, 막의 재질에 따른 개선효과의 비교는 제시하지 않았다. Kobayashi 등⁶⁾은 peptone과 milk용액에서 UF(PS재질)와 MF(cellulose재질)의 세정을 위해 28과 45, 100 kHz의 초음파를 23 W/cm²로 일정시간 동안 1회 조사한 실험결과에서 28 kHz에서 막힘현상이 억제되면서 비교적 높은 세정효과를 확인하였다. Chen 등⁷⁾은 colloidal silica입자를 함유한 용액을 γ-alumina의 평막에 투과시킬 때 20 kHz의 초음파를 조사하여 투과속도 개선효과를 평가한 결과 높은 압력으로 운전되는 것보다 낮은 압력으로 운전되는 막에서 더 높은 개선효과가 존재하는 것을 확인하였으며, 또한 펄스형식의 짧은 주기를 갖는 초음파를 조사하는 경우 연속적으로 조사하는 경우와 유사한 개선효과를 나타냄을 보고하였다.

결과적으로 최근 들어 초음파의 막 분리 연구가 활발하게 진행되고 있으나,^{3,12)} 환경 분야에서의 응용연구는 아직까지 미흡한 상태이다. 일부 응용연구에 의하면 Kim 등⁸⁾은 불소 제조공정의 산세정수를 disc-tube 형태의 RO막으로 처리시

초음파를 조사할 경우 citric acid와 NaOH 세정용액과 유사한 투과속도 개선효과(83%)를 달성할 수 있음을 밝혔다. 또한 공기부상법으로 처리되어 부유고형물 농도가 6,636 mg/L 인 kraft paper mill의 1차 처리수에 대해 초음파-막 분리기술을 적용한 Jaiianxin 등⁹⁾의 연구에 의하면 0.2 μm nylon막을 설치한 평막 분리공정에 20 kHz-375 W의 초음파를 조사하여 초음파 조사 유무에 따른 순방향으로의 순수세정과 단순 초음파 세정을 비교한 결과 초음파를 조사하면서 순방향으로의 순수 세정시 87~97.8%의 세정효율을 얻을 수 있었다고 보고 하였다. 아울러 평막을 이용하여 colloid를 함유한 산업폐수 처리시 초음파를 이용한 막의 개선효과에 대한 Kyllonen 등¹⁰⁾의 연구에 의하면 흐름방향으로 초음파를 조사하여 투과속도를 증가시킬 수 있었으며, 120 W(1.1 W/cm²)의 200 kHz에서는 효과가 거의 없었으나 28 kHz에서는 큰 투과속도 상승을 확인하였다. Simon 등¹¹⁾은 fouling된 막의 세척에 전통적인 완전혼합방식과 초음파 방식을 비교하여 초음파 방식의 세정효과를 검증하였다.

즉, 환경 분야에 초음파-막 분리공정의 활용에 관한 응용연구가 폭 넓게 이루어져야 할 것으로 판단되며, 이에 본 연구에서는 선행연구¹⁴⁾에 이어서 화학적 1차 처리 침출수(시료 I)와 생물학적 처리 침출수(시료 II)를 대상으로 한 막 분리 공정에서 막의 막힘현상을 개선하기 위한 기술로서 초음파 조사방법을 도입하여 막의 재질과 막의 종류, 초음파의 단일 주파수, 초음파의 세기에 따른 효과를 분석하였으며, 특히 40 kHz와 120 kHz를 동시에 사용하는 복합초음파 조사에 대한 개선효과를 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 본 연구에서는 중공사형이나 관형의 형태로 제작된 MF막과 UF막에 흐름(flux)의 단락이 없

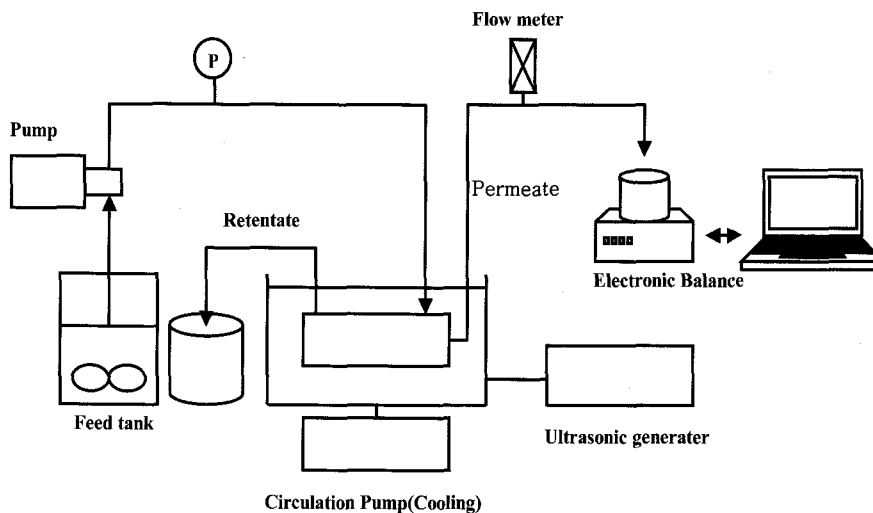


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale membrane experimental device with ultrasonic unit.

Table 1. Specification and permeability of pure water for membrane

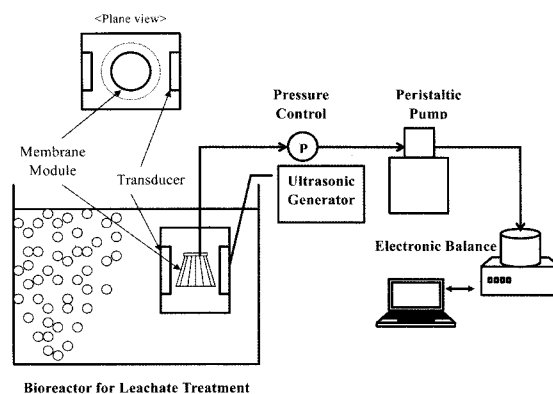
Membrane type		Micro-filtration(MF)		Ultra-filtration(UF)
ID, mm (Ø)		0.8	0.8	0.8
OD, mm (Ø)		2.0	2.0	1.4
Thickness, mm		0.6	0.6	0.3
MWCO or Pore size		0.1~0.3 µm	0.1~0.3 µm	10,000 MWCO
Material		PS (Polysulfone)	PVDF (Polyvinylidene fluoride)	PS (Polysulfone)
Permeability of pure water (m ³ /m ² · s)	0.1 kg/cm ²	9.565×10 ⁻⁵	-	-
	0.5 kg/cm ²	2.856×10 ⁻⁴	3.872×10 ⁻⁴	-
	2.3 kg/cm ²	-	-	5.490×10 ⁻⁶

는 상태에서 주기적으로 초음파를 조사하여 막의 세정효과와 투과속도의 변화를 시간에 따라 정밀하게 측정할 수 있는 장치를 제작하여 사용하였다. 또한 PS와 PVDF재질로 제작된 MF막과 PS재질로 제작된 UF막을 사용하였으며, 막의 기본적인 사양과 실험과정에서 측정된 순수의 투과속도는 Table 1에 나타난 바와 같으며, 막 모듈은 일정한 막의 면적을 가지면서 각각의 운전조건에 따라 제작을 용이하게 하기 위하여 자체 제작하여 사용하였다.

40 kHz와 120 kHz의 초음파 발진주파수와 가변출력을(최대설계출력 600 W, 상용최대출력 500 W)가지고 있는 UL-Tech사의 초음파 발생장치를 사용하였고, 막 모듈로의 초음파 전달을 용이하게 하기 위해 반응기에 막 모듈을 넣고, 초음파 발진기의 표면에서 10 cm 정도 떨어지도록 설치하였으며, 초음파발진기의 온도 상승에 의해서 투과속도와 세정효과의 영향을 최소한으로 줄이기 위하여 막 모듈이 들어있는 반응기는 냉동기와 연결된 순환펌프를 사용하여 항상 일정한 온도(20℃)로 유지할 수 있게 하였다.

Fig. 2는 생물학적 침출수 처리시설에서 침전지의 대체시설로 적용할 수 있는 막 분리 공정의 일종으로 초음파를 조사하여 막의 세정과 투과속도의 개선을 분석하기 위해 제작된 현장실험용 초음파-MF막 분리 장치를 나타낸 것이다. MF막의 모듈은 증공사형으로 자체 제작하였으며, 정압조절 펌프를 사용하여 일정압력으로 막의 운전이 일어나도록 하였다. 초음파 발생장치는 상하부가 폐쇄되지 않은 직육면체(W300×L300×H700)로 제작된 반응기 틀의 내부벽면 양쪽으로 진동자를 부착하여 막에 초음파가 직접 전달되도록 하였으며, 막과 진동자와의 거리는 8-12 cm(평균 10 cm)정도 떨어지도록 설치하였다. 이 반응기 틀을 생물학적 침출수처리 반응조에 직접 투입하여 초음파 조사에 의한 투과속도 개선과 막의 세정효과를 분석하였다. Fig. 1의 실험실 장치와는 달리 초음파에 의한 온도영향은 거의 없어 온도조절 장치를 별도로 부착하지 않고 실온에서 실험을 실시하였다.

위의 두 가지 실험장치에서 막의 투과속도 변화는 동일압력으로 제어하면서 질량 변화를 전자저울로 정확하게 측정하여 유량으로 환산하여 측정하였으며, 전자저울(Mettler Toledo balance PB4002-S)을 컴퓨터와 연결시켜 실시간으로 측정 자료를 저장하여 그 변화량을 관찰하였다.

**Fig. 2.** Schematic diagram of ultrasound-membrane experimental device with ultrasonic unit.

2.2. 실험방법

본 연구에서 사용된 폐수시료는 Table 2에 나타난 바와 같이 A매립지에서 채취한 화학적으로 응집침전 처리된 1차 처리 침출수(시료 I)와 호기성 MBR을 적용한 Y침출수 처리장에서 생물학적으로 처리되고 침전시키지 않은 생물학적 처리 침출수(시료 II)를 사용하였다. 시료 I과 시료 II에서 총 고형물질(TS)의 농도는 시료 I이 높게 나타났으나 총 부유고형물질의 농도(TSS)는 시료 II가 높은 특성을 갖고 있으며, 이는 시료 II의 경우 생물학적 처리과정에서 성장한 미생물에 의해서 TSS의 농도가 높게 나타나고, 시료 I의 경우에는 화학적인 응집과 침전에 의해서 부유고형물질(SS)의 대부분이 제거되어 총 용존고형물질(TDS) 중에 용해성 유기물의 함량(VS)이 매우 높은 특성을 갖고 있다.

선행연구¹⁴⁾에서와 같이 시료 I과 II(1차 처리 침출수)를 적용하여 막의 재질에 따른 초음파의 개선효과를 50 min 동안 오염 시킨 후 연속적인 흐름에서 70 min 동안 초음파를 조사하면서 평가하였으며, 또한 흐름(flux)의 단락이 없는 상태에서 주기적으로 초음파를 조사하여(시나리오 실험) 투과속도 개선과 막 분리 공정의 효율을 막의 재질과 막의 종류, 시료의 특성에 따라 평가하였다. 즉, 주기적인 초음파 조사에 의한 시나리오 평가실험은 시료 I과 II를 초음파를 조사하지 않은 상태에서 20 min 동안 투과시키고 침출수의 연속적인 흐름상태에서 10 min 동안 초음파를 조사시키는 운전방식으로 이를 여러 번 반복하면서 투과속도의 변화를 분석하였다.

Table 2. Types of landfill leachate and concentration of solid for lab-scale and field- scale experiments

Solid (conc.: mg/L)	Effluent of physical treatment by coagulation and sedimentation (Sample I)	Effluent of biological treatment before sedimentation (Sample II)
TS	5,605 (100%)	4,224 (100%)
TDS	5,407 (96%)	3,660 (87%)
TSS	198 (4%)	291 (13%)
FSS	63	38
VSS	135	253
FS	956	2,914
VS	4,649	1,310

이러한 초음파의 효과분석 실험에서 시료 I에 대해서는 막의 재질(PS와 PVDF)과 막의 종류(MF와 UF), 초음파의 단일 주파수(40 kHz와 120 kHz) 초음파의 세기(200 W와 400 W)에 따라 실시하였으며, Y침출수 처리장의 시료 II(생물학적 처리수)에 대한 실험에서는 MF에 대해서 실험을 실시하였고, 특히 40 kHz와 120 kHz를 동시에 사용하는 복합초음파 조사 실험을 실시하였다. 복합초음파 조사에서 초음파의 세기는 총 초음파의 세기를 각 주파수에서 각각 50%씩 조사되도록 조절하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 막의 재질에 따른 영향

선행연구¹⁴⁾에서 도출된 투과속도의 개선효율이 높은 운전 조건(낮은 주파수, 높은 초음파 세기)인 40 kHz-400 W에서 PS재질과 PVDF재질의 MF막을 사용하여 두 재질에 따른 투과속도의 개선에 관한 비교 실험을 수행하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 응집과 침전으로 1차 처리된 침출수를 적용한 결과에 의하면 PS재질의 MF막에서는 초음파 조사 후 44 min까지 투과속도가 지속적으로 상승하여 510%의 최대

투과속도 상승률과 98%의 투과속도 회복율(초기 투과속도에 대한 회복율)을 나타낸 후 재막힘 현상에 의해서 투과속도가 감소하는 경향을 보여주는데 반하여 PVDF 재질의 막으로 수행한 결과에서는 투과속도를 측정할 2시간의 실험범위에서 투과속도 회복율이 95%이상으로 지속적인 투과속도의 상승 효과를 보여주었다. 또한 PS재질의 막에서 초음파 조사 초기에 투과속도 곡선의 기울기 값(투과속도의 상승속도)은 $0.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 을 나타냈으나 PVDF막의 경우에는 $3.19 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 의 값을 나타내어 PVDF가 3.3배 정도 빠르게 투과속도가 개선되는 것을 알 수 있었다.

결과적으로 막의 재질에 따라서 동일한 초음파를 조사한 경우에도 서로 다른 개선효과를 얻을 수 있으며, 이러한 원인은 재질에 따라 막 제조 공정에서 생성되는 공극의 모양이나 분포도 뿐만 아니라 막의 내부에 존재하는 공극의 모양 등의 영향인 것으로 판단된다. 따라서 막의 재질 개발과 막의 강도 강화 등이 이루어지게 되면 초음파를 이용한 막 분리 공정에서 막힘현상의 개선효율은 더 큰 효과를 나타내게 될 것으로 판단된다.

3.2. 주기적인 단일 초음파 조사 효과

주기적인 시나리오 실험은 기존의 실험과 달리 초음파를 장시간 연속적으로 조사하지 않고, 일정시간(20분) 동안 오염시키는 운전(fouling)을 실시한 다음 초음파를 일정시간(10분) 조사하여 이를 같은 주기로 반복하는 방식으로 실시하였다. 초음파 조사시간을 10 min으로 선택한 이유는 선행연구를 통해 초음파에서 투과속도 개선이 7~13 min 사이에 최대 투과속도 상승률의 95% 이상을 달성하기 때문에 주기적 시나리오 실험에서 초음파 조사시간으로 선정하였다.

3.2.1. 막의 종류에 따른 영향

Fig. 4에 나타난 바와 같이 PS재질로 만들어진 10,000 MWCO의 UF막의 경우, 시료I를 투과시키는 동안 막의 오염에 의해 투과속도가 초음파 조사 전까지 지속적으로 감소하게 되

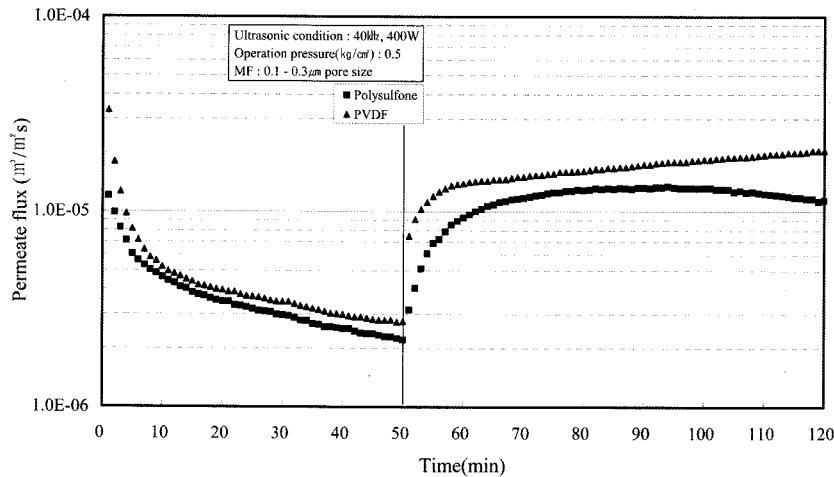


Fig. 3. Temporal variation of permeate flux with membrane material (ultrasonic frequency: 40 kHz, ultrasonic intensity: 400 W, MF membrane: 0.1-0.3 μm, operation pressure: 0.5 kg/cm²).

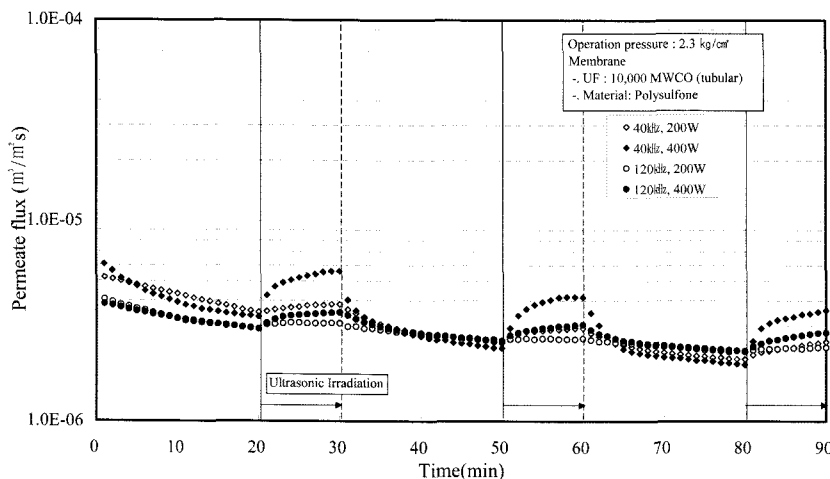


Fig. 4. Temporal variation of permeate flux with ultrasonic frequency and intensity by using the UF membrane of 10,000 MWCO.

며, 초음파를 조사하는 순간부터 투과속도가 증가하였다가 초음파 조사를 하지 않는 기간에는 다시 투과속도가 이전과 같은 형태로 감소하였다. 특히 40 kHz-400 W를 조사한 시나리오 실험의 1회에서 3회까지의 초음파 조사구간에서 각각 68%와 80%, 87%의 투과속도의 상승률을 나타낸 것에 비해 120 kHz의 200 W와 400 W 뿐만 아니라 40 kHz의 200 W에서는 초음파 조사에 의한 투과속도 개선효과는 매우 낮은 수준을 나타내었다. 또한 40 kHz-400 W에서의 최대 개선된 투과속도는 각각 $5.60 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 과 $4.18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$, $3.59 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 으로 나타나 초음파 조사회수가 늘어날수록 투과속도의 개선효율은 감소하였다. 이는 여러 가지 오염원인 중에 막의 표면에 흡착되거나 막의 내부 공극 등에 막의 오염물질이 침전 또는 흡착 등의 현상이 증가하여 초음파에너지에 의한 오염물질의 탈착작용이 저하되어 막의 세정효과가 지속적으로 떨어지기 때문인 것으로 판단된다.

Fig 5의 (a)와 (b)에서는 MF막(PS재질)을 적용하여 초음파 주파수 40 kHz와 120 kHz에서 초음파세기 200 W와 400 W를 주기적으로 조사시 투과속도 변화를 보여주고 있다. 40 kHz-200 W에서 최대 투과속도 상승률이 초기 1회 초음파 조사에서는 70%로 상승하였으나 2회와 3회에서는 144~150%로 보다 높은 상승률을 유지하였다. 이때 최대 개선된 투과속도는 각각 $6.44 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$, $7.73 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$, $5.52 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 로 약간의 변동성을 나타내었다. 그러나 40 kHz-400 W에서는 최대 투과속도 상승률이 111~175%를 유지되었고, 개선된 투과속도가 3회에 걸쳐 각각 $7.74 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 와 $7.80 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$, $7.21 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 로 초음파 조사회수가 증가하여도 투과속도 개선효과가 감소하지 않고 일정하게 유지되었다. 즉, 초음파 세정에 의한 막의 투과속도 개선이 지속적으로 유지되는 동시에 효과적으로 일어나고 있음을 알 수 있었다.

결과적으로 동일한 PS재질의 UF막과 MF막에서 실험범위 내의 동일한 초음파 조건으로 투과속도의 개선효율을 평가한 결과 MF막이 UF막보다 2배 이상의 투과속도 상승률을 유지하며, MF막의 경우 반복적인 초음파 조사회수가 증가하더라도 투과속도의 개선효과가 감소하지 않고 일정하게 유

지됨을 알 수 있었다.

3.2.2. 막의 재질에 따른 영향

PS와 PVDF재질로 제작된 MF막에 서로 다른 두 가지 주파수(40 kHz와 120 kHz)와 세기(200 W와 400 W)를 조사시 시료 1에 대한 투과속도 변화는 Fig. 5의 (a)와 (b)에 나타낸 바와 같다.

PS와 PVDF 재질에서 모두 120 kHz-200 W에서는 초음파에 의한 투과속도 개선이 전혀 일어나지 않았으며, 운전시간에 따라 투과속도가 지속적으로 감소하였으나 400 W의 경우에는 초음파 조사에 의해서 투과속도가 개선되는 현상이 관찰되었다. 즉, PVDF재질의 MF막을 이용한 40 kHz의 200 W 실험에서 투과속도 상승률은 3회의 초음파 조사기간에 158~164%로 나타났으며, 투과속도의 절대값은 초기 1회 조사의 $9.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 에서 3회에서는 $6.79 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 로 감소하였다. 그러나 동일한 조건에서 초음파 세기를 400 W로 높일 경우 최대 투과속도 상승률은 3회에 걸친 조사과정에서 각각 353%와 489%, 800%로 크게 증가하는 경향을 보였으며, 개선된 최대 투과속도도 각각 $1.89 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 와 $1.99 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$, $2.79 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 으로 지속적으로 투과속도가 개선되었다. 반면에 PS재질의 MF막의 경우 40 kHz-400 W에서 최대 향상된 투과속도와 상승률은 동일한 조건의 PVDF보다 낮았으나, 초음파 조사회수의 증가에 따른 투과속도의 감소 현상은 40 kHz-200 W보다 다소 개선되어 일정한 효과를 유지하는 것을 볼 수 있었다.

결과적으로 PS와 PVDF재질로 제작된 MF막에서 동일한 초음파 조건일 경우 PVDF가 더 높은 투과속도 개선효율을 보였으며, 초음파 조사회수가 증가하더라도 40 kHz-400 W에서는 두 재질 모두에서 일정한 투과속도의 개선효율을 나타냈다. 즉, 낮은 주파수에서 높은 세기로 초음파를 조사하는 경우 막의 투과속도 개선효율이 높아진다는 것이 시나리오 실험을 통해 다시 한 번 검증되었으며, 특히 주기적인 초음파조사에서 막의 재질에 따라 투과속도의 개선효과가 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

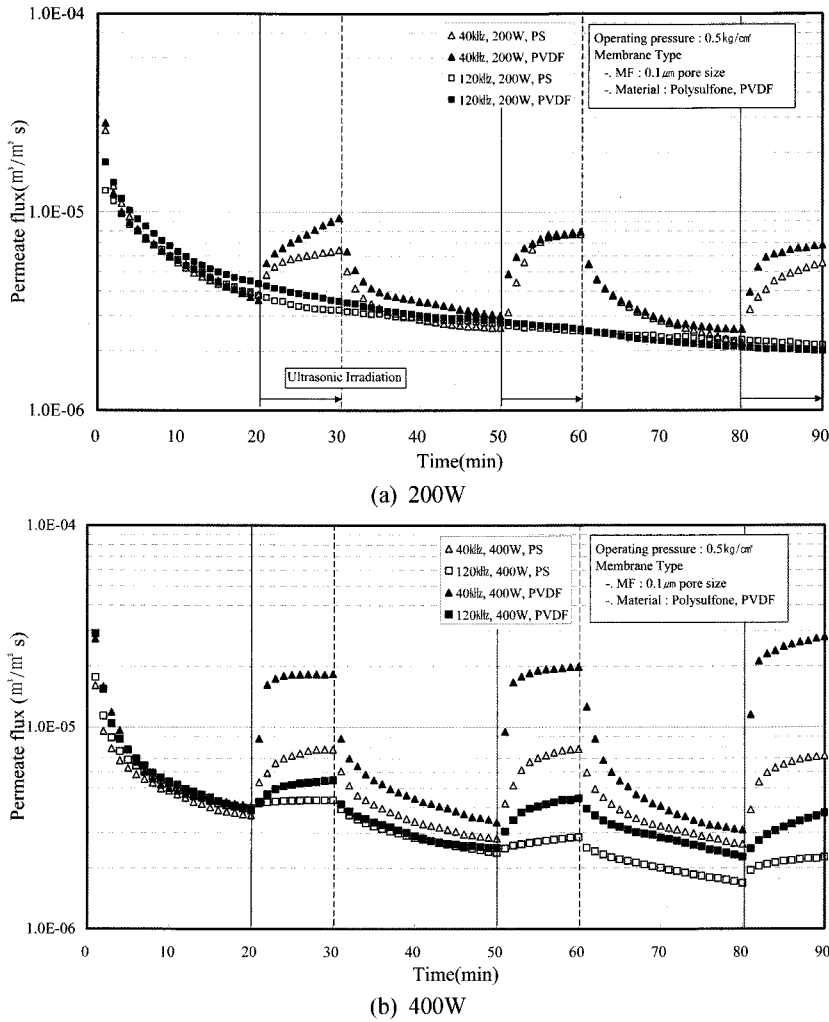


Fig. 5. Temporal variation of permeate flux with ultrasonic frequency and membrane material(blank mark: Polysulfone, filled mark: PVDF) in the ultrasound-membrane system using the MF membrane of 0.1-0.3 μm pore size for effluent treatment of coagulation and sedimentation.

3.2.3. 교형물질의 특성에 따른 영향

Fig. 6은 호기성 미생물에 의해 생물학적 처리과정을 거

친 침출수(시료 II)에 대해 침전지 대신 PS재질의 MF막을

적용한 막 분리 공정에 주기적으로 초음파를 조사하여 투

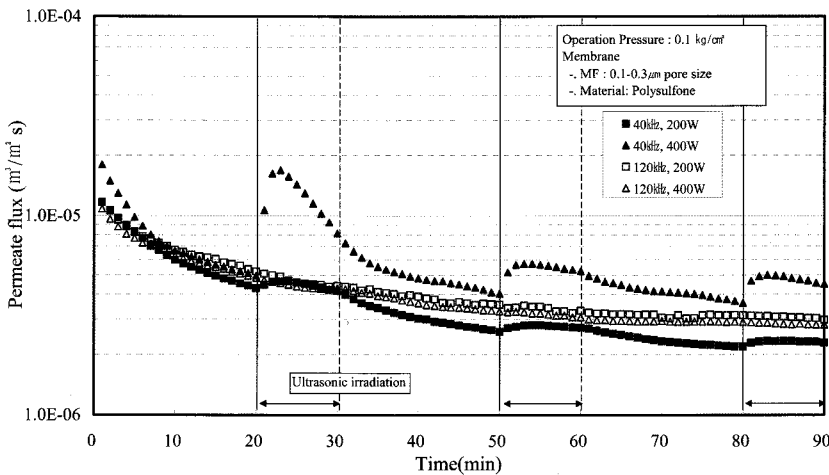


Fig. 6. Temporal variation of permeate flux with ultrasonic frequency and intensity in the ultrasound-membrane system using the MF membrane(PS) of 0.1-0.3 μm pore size for effluent treatment of suspended aerobic biological reactor.

과속도의 변화를 나타낸 것으로서, 현장 실험용 초음파-막 분리장치(Fig. 2)를 현장 호기성 미생물 반응조에 직접 투입하여 실험한 결과이다.

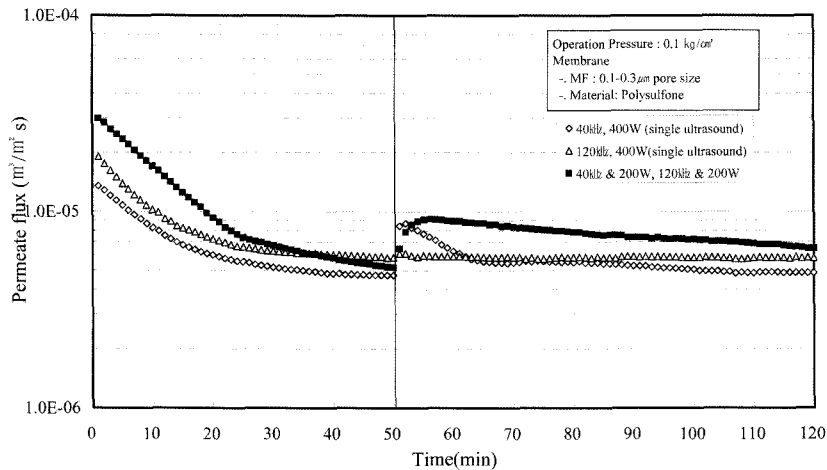
Fig. 6에서 볼 수 있듯이 120 kHz의 두 가지 초음파세기에서는 투과속도의 개선효과가 전혀 나타나지 않았으며, 40 kHz-200 W에서 초음파에 의한 투과속도 상승률도 7~8%로 매우 낮았고 투과속도도 시간에 따라 지속적으로 감소하였다. 반면에 40 kHz-400 W에서는 초기 1회 초음파 조사에 의해서 240%까지 투과속도가 상승되었으나 2회와 3회의 초음파 조사에서는 각각 42%와 38%로 낮은 상승률을 나타내었다. 또한 최대 투과속도 상승률은 초음파 조사시간의 마지막 10 min에 나타나지 않고, 조사 후 3~4 min에 나타나 초음파를 조사하는 동안에도 재막힘 현상이 일어나는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은 시료 II의 특성 중에 점착성이 높은 미생물이 많이 존재하기 때문에 이들 미생물이 막의 표면에 부착되거나 흡착되어 케익층이 형성되므로 이들 부착물질이 초기 1회의 초음파 조사에서는 쉽게 제거되나 이후에는 이들 물질의 부착력이 커져서 초음파에 의해 완전히 제거되지 않고 남아있어 투과속도의 개선이 낮게 나타난 것으로

판단된다.

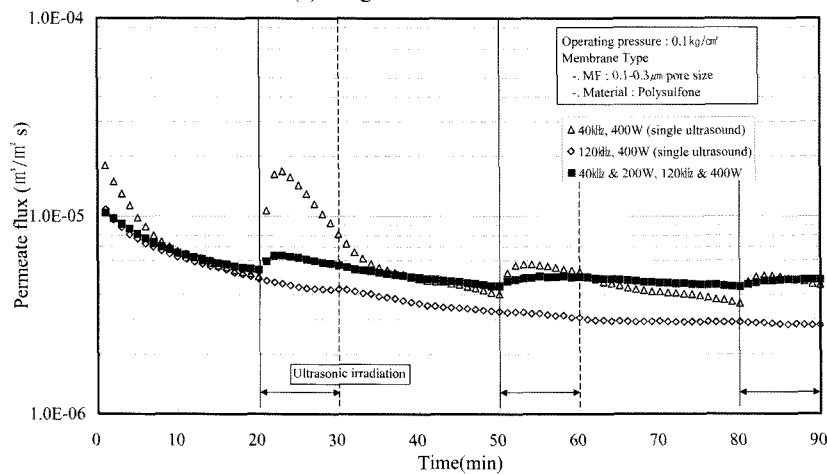
시료 I을 적용한 40 kHz-400 W의 시나리오실험에서 2회 초음파 조사 이후 최대로 개선된 투과속도 상승률과 투과속도는 각각 173~175%와 $7.21 \sim 7.80 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 로 나타났으나 시료 II를 적용한 경우에는 38~42%의 투과속도 상승률과 $5.01 \sim 5.23 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ 의 최대 투과속도를 나타내어 미생물의 함량이 적은 시료 I에서 초음파에 의한 투과속도 개선효과가 크게 나타남을 알 수 있었다. 즉, 초음파에 의한 막의 세정과 투과속도 개선은 폐수 중에 포함된 분리대상의 용질에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

3.3. 주기적인 복합 초음파 조사 효과

Fig. 7은 40 kHz와 120 kHz의 2개 주파수를 동시에 활용한 복합초음파를 주기적으로 조사한 시나리오 실험에서 시료 II에 대한 MF막의 투과속도 변화를 보여주고 있다. Fig. 7의 (a)에서 볼 수 있듯이 120 kHz-400 W에서는 초음파의 효과가 조사 초기 2 min 동안 미세하게 상승한 것으로 나타났으나, 40 kHz-400 W에서는 초음파 조사 초기에 투과속도의 상승속도가 $2.65 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}/\text{min}$ 로 나타났으며 초음파 조사



(a) Single irradiation test



(b) Periodical irradiation test

Fig. 7. Temporal variation of permeate flux with multiple-ultrasonic frequency in the ultrasound-membrane system using the MF membrane(PS) of 0.1-0.3 μm pore size for effluent treatment of suspended aerobic biological reactor.

2 min 후에 최대 투과속도 상승률이 85%까지 증가하였다. 그러나 최대 투과속도 상승률이 나타난 2 min 후에 바로 재막힘 현상에 의해 투과속도가 급격히 줄어들어 초음파 조사 후 15 min에는 초음파 조사 직전의 투과속도에 근접함으로써 재막힘 현상이 빠르게 나타남을 알 수 있었다.

그러나 초음파의 특성이 다른 두 가지의 초음파를 동시에 적용하는 40 kHz-200 W와 120 kHz-200 W의 복합초음파를 이용하는 경우 초기 투과속도의 상승속도는 $0.66 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{min}$ 이었으며 초음파 조사 6 min에 75%의 최대 투과속도 상승률을 나타내어 40 kHz-400 W의 단일 주파수를 사용하는 경우보다는 개선효과가 다소 작았으나 최대 투과속도 상승률에 도달한 후 재막힘 현상은 단일주파수를 사용하는 경우보다 복합초음파를 적용하는 경우에 느리게 나타났다. 즉, 재막힘 현상이 억제됨으로서 투과속도의 개선효과가 지속적으로 유지되는 것을 알 수 있었다.

위와 같은 현상은 Fig. 7(b)에 나타낸 주기적으로 복합초음파를 조사하는 경우에도 투과속도의 상승률 등은 세정효과가 큰 낮은 주파수의 단일초음파를 이용하는 경우보다 작았으나 반복적으로 조사하는 동안 재막힘 현상은 복합초음파를 사용하는 경우가 상당히 억제되는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은 선행연구¹⁴⁾에서 언급된 바와 같이 주파수에 따라서 생성되는 기포(cavity)의 크기와 그 기포의 폭발에너지의 차이, 두 주파수의 중첩 효과 등에 기인하는 것으로 막의 표면오염과 막의 내부공극의 오염 등을 전체적으로 제어할 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 주기적인 단일초음파의 조사에서 막의 종류와 막의 재질, 폐수종의 용질의 특성에 따른 효과를 분석하였으며, 두 가지 주파수를 동시에 사용하는 복합초음파에 의한 투과속도 개선효과를 평가하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 주기적인 초음파 조사시 UF 막보다 MF 막에서 더 높은 투과속도 개선효과를 기대할 수 있다.

2) 동일한 조건에서라도 막의 재질에 따라서 투과개선 효과가 다르게 나타나며 특히, PVDF 재질의 MF 막이 PS(poly-sulfone) 재질의 것보다 더 높은 개선효과를 지속적으로 나타내었다.

3) 주기적으로 초음파를 조사하는 경우 두 가지 재질의 MF 막에 대해 40 kHz-400 W를 조사하는 경우 막의 투과속도 개선효과가 조사회수에 상관없이 지속적으로 유지되었다.

3) 용액(폐수)의 특성에 따라 초음파 조사에 의한 투과속도의 개선효과가 다르게 나타나며, 특히 생물학적으로 처리된 침출수의 경우 미생물의 영향으로 투과속도 개선효과가 저조하였다.

4) 두 가지 초음파 주파수(40 kHz과 120 kHz)를 동시에 활용한 복합초음파를 주기적으로 조사하는 경우 투과속도의 상

승률이 세정효과가 큰 낮은 주파수(40 kHz)의 단일초음파를 이용하는 경우보다 작으나, 초음파를 조사하는 동안 발생하는 재막힘 현상이 더 크게 억제되어 막의 투과속도 개선효과가 지속적으로 나타났다.

사 사

본 연구는 2005년도 대구한의대학교 기린연구년제 지원사업과 2003년도 경북지역환경기술개발센터의 환경기술연구개발사업(과제번호 03-3-50-51-14)의 일부 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Mason, T. J. and Tiehm, A., "Ultrasound In Environmental Protection," *Advances In Sonochemistry*, Vol. 6, pp. 273(2001).
- Margulis, M. A., "Sonochemistry and Cavitation," Gordon and Breach Publishers, pp. 543(1993).
- Kyllonen, H. M., Pirkonen, P., and Nystrom, M., "Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review," *Desalination*, **181**(1-3), 319~335(2005).
- Zhu, C., Liu, G. L., Cheung, C. S., Leung, C. W., and Zhu, Z. C., "Ultrasonic stimulation on enhancement of air gap membrane distillation," *J. Membrane Science*, **161**, 85~93(1999).
- Chai, X., Kobayashi, T., and Fujii, N., "Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment," *Separation and Purification Technology*, **15**, 139~146(1999).
- Kobayashi, T., Hosaka, Y., and Fujii, N., "Ultrasound-enhanced membrane-cleaning processes applied water treatments: influence of sonic frequency on filtration treatments," *Ultrasonics*, **41**(3), 185~90(2003).
- Chen, D., Weavers, L. K., and Walker, H. W., "Ultrasonic control of ceramic membrane fouling by particles: Effect of ultrasonic factors", *Ultrasonics Sonochemistry* (In Press, Corrected Proof), Available online in Science Direct(2005).
- Kim, C. G., Yoon, T. I., and Lee, M. J., "Characterization and control of foulants occurring from RO disc-tube-type, membrane treating, fluorine manufacturing process wastewater," *Desalination*, **151**(3), 283~292(2003).
- Li, J., Sanderson, R. D., and Jacobs, E. P., "Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent," *J. Membrane Science*, **205**(1-2), 247~257(2002).
- Kyllonen, H., Pirkonen, P., Nystrom, M., Nuortila-Jokinen, J., and Gronroos, A., "Experimental aspects of ultrasoni-

- cally enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater,” *Ultrasonics Sonochemistry*(In Press, Corrected Proof), Available online in Science Direct(2005).
11. Simon, A., Penpenic, L., Gondrexon, N., Taha, S., and Dorange, G., “A comparative study between classical stirred and ultrasonically-assisted dead-end ultrafiltration,” *Ultrasonics Sonochemistry*, **7**(4), 183~186(2000).
 12. Masselin, I, Chasseray, X., Durand-Bourlier, L., Laine, J. M., Syzaret, P. Y., and Lemordant, D., “Effect of sonication on polymeric membranes,” *J. Membrane Science*, **181**, 213~220(2001).
 13. 김시준, 이병현, 김정숙, “침출수처리에 있어서 막분리법의 적용가능성,” *한국물환경학회지*, **15**(4), 535~541(1999).
 14. 임재림, 이준길, 김석완, “초음파를 이용한 침출수 처리를 위한 막분리 공정의 막힘현상의 개선(I): 초음파의 영향인자 평가,” *대한환경공학회지*, **28**(2), 197~206(2006).