

Estimation of damage area on membrane surface by application of fluorescent particles as a surrogate

형광입자를 이용한 분리막 표면 검측과 손상 면적 추정 오차에 대한 연구

Yunkyeong Choi¹ · Choah Kim¹ · Heejun Kim² · Jinwoo Cho^{1*}

최윤경¹ · 김초아¹ · 김희준² · 조진우^{1*}

¹Department of Environment & Energy, Sejong University · ²JIUENE Corporation

¹세종대학교 환경에너지융합학과 · ²지우이앤이주식회사

Abstract : In this study, a novel method was proposed to test the integrity of water treatment system specifically equipped with membrane filtration process. We applied the silica particles coated with a fluorescent agent (rhodamine B isothiocyanate) as a surrogate to detect a membrane process integrity and evaluate the reliability of effluent quality in the system. Additionally, a series of experiments was conducted to evaluate the sensitivity of the method through the laboratory scale experiment. The laboratory scale experiments showed that the feasibility of application of proposed method to detect a breach or damaged part on the membrane surface. However, the sensitivity on predicting the area of a breach was significantly influenced by the testing conditions such as a concentration of surrogate, filtration flux, and detection time. The lowest error of predicting the area of breach was 3.5 % at the testing condition of surrogate concentration of 80 mg/L injected with flux of 20 L/m²/hr for 10 minutes of detection time for the breach having the actual area of 7,069 mm². However, the error of estimation was increased at the small breach with area less than 0,785 mm². A future study will be conducted to estimate a damaged area with more accuracy and precision.

Key words : Membrane integrity test, membrane damage, tracer, fluorescent silica nanoparticle, estimation error

주제어 : 분리막 무결성 검측, 막 손상, 추적자, 형광 실리카 나노입자, 추정 오차

1. 서론

분리막 무결성 검측(Membrane integrity test)은 분리막이 적절하게 제 기능을 수행하고 있는지에 대한 여부를 검증하는 것으로써 분리막 또는 막 모듈의 손상여부를 검사하고 막 투과수(permeate)의 수질을 안정적으로 확보할 수 있는 지 판단하는 데 그 목적이 있다(Giglia et al., 2008). 기존에 막 손상여부를 진단하기 위해 제시된 방법은 크게 Direct method와 Indi-

rect method의 2가지로 나뉜다. Direct method는 off-line 상태로 테스트를 수행하는 방법으로써 pressure decay test (PDT)와 bubble point test (BPT)가 대표적이다 (Guibert et al., 2011). PDT는 초기 막간차압을 20-200 kPa 사이의 범위에서 인위적으로 설정하고, 테스트가 수행되는 동안 감소하는 압력으로 분리막의 손상여부를 판단한다. 압력의 감소가 매우 빠르게 일어나는 경우에는 분리막에 어떠한 손상이 존재한다고 생각할 수 있다. PDT 방법은 10¹¹개의 fiber 중에서 한 개의 fiber의 손상여부도 감지할 수 있을 정도로 검측의 민감도가 뛰어나다는 장점이 있다 (Guo et al., 2010, Adam et al., 1998, Farahbakhs

* Received 11 February 2014, revised 08 April 2014, accepted 10 April 2014.

* Corresponding author: Tel : 02-3408-3970 Fax : 02-3408-4320 E-mail : jinwoocho@sejong.edu

et al., 2004). 또한 테스트 방법이 비교적 간단하고, 검측 결과의 신뢰성이 높지만 높은 압력을 가해야하므로 막이 손상되지 않을 정도의 적정 기준의 압력을 설정한 후 수행하여야 한다 (Hur et al., 2008). 만약 초기압력 기준을 제대로 설정하지 못한 경우는 높은 압력을 견디지 못하고 분리막이 오히려 손상되는 결과를 초래하게 될 것이다. 따라서 평막형 모듈 같이 강한 압력에 견디지 못하고 분리막이 파손될 우려가 있는 경우에는 그 적용이 힘들다. BPT는 일정 압력을 지니는 공기를 분리막 모듈에 역방향으로 주입하고 분리막 공극을 통해 누출되는 공기방울을 관측하여 막의 손상여부를 측정하는 방법이다. 이 방법은 검측원리가 단순하고 측정의 정확성이 높다는 장점이 있지만 검측 과정 자체가 온도에 매우 민감하고 검측을 위한 별도의 복잡한 설비를 구성해야한다는 단점이 있다. 또한 정밀 여과막이나 한외여과막 수준의 공극크기를 가지는 분리막에는 특별한 손상이 없는 경우에도 공기방울이 누출될 수도 있다는 단점이 있다 (Guo et al., 2010). Indirect method는 분리막을 통과한 투과수의 수질 변화를 관측하는 방식으로 대표적인 방법으로는 Particle counter, Particle monitoring, Turbidity monitoring 등의 방법이 있다 (Masson, 1987; Panglisch et al., 1998; Nismith et al., 2005). Particle counter나 Particle monitoring 방법은 인위적으로 입자성 추적자(tracer)를 주입하여 이 추적자가 투과수에 포함되어 누출되는지 여부를 판단하는 것으로서 비교적 측정 과정이 단순하고 on-line 상태에서도 검측이 가능하다는 장점이 있으나 검측의 민감도가 낮고 특히 병원성 세균 및 바이러스 등에 대한 분리막의 무결성을 보증하는데에는 한계가 있다 (Guo et al., 2010, Glucina et al., 1997). Turbidity monitoring test는 막 투과수의 탁도 변화를 관측하여 막의 손상여부를 진단하는 방법이다. 이 방법은 검측 비용이 저렴하지만 민감도가 매우 낮고 특히 감압식 운전의 경우 처리수 내에 존재하는 기포를

탁도로 오인하는 경우가 잦으므로 미세한 손상 여부를 관측하기 어렵다. 이처럼 기존에 분리막의 무결성을 진단할 수 있는 여러 방법이 제시되어 있지만 그 적용에는 각자의 한계가 있으며 따라서 분리막과 모듈의 종류 및 공극크기와 관계없이 범용적으로 사용될 수 있는 방법은 없으며, 또한 공통적으로 분리막의 손상 정도를 정량적으로 수치화하여 정확히 제시할 수 있는 방법은 없다.

본 연구에서는 기존 방법의 한계점을 보완하기 위해 제시된 새로운 막 검측 방법(Choi et al., 2011)을 이용하여 검측을 수행하였을 때 검측결과의 오차율을 측정하고 이러한 오차를 줄일 수 있는 최적 검측조건을 도출함으로써 실제 현장에서의 적용 가능성을 살펴보고자 한다. 본 연구에서 사용한 막 검측 방법의 기본적인 원리는 particle monitoring 방법과 유사하나 추적자로서 형광 나노입자를 주입함으로써 검측의 민감도를 확보하고 손상 면적을 정량화하는 것을 특징으로 한다. 분리막 표면 또는 모듈에 손상이 있을 경우는 이 부위로 주입된 형광 입자가 유출되고 자외선 조사에 의해 발광되는 형광 이미지를 관측함으로써 손상여부와 정도를 수치화하여 제시할 수 있다. 보다 자세한 검측 원리와 방법은 기존 연구(Choi et al., 2011)를 참조한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실리카 형광 나노입자의 제조

기존 연구(Vogel et al., 2007)를 토대로 다양한 크기의 구형 실리카 입자를 제조하고 이 입자에 형광물질을 doping하여 추적자를 제조하였다. 먼저 실리카 나노입자의 핵이 되는 상등액을 제조하기 위해 증류수와 0.1M HCl 그리고 MPTMS (3-mercaptopropyltrimethoxysilane, 97 %)를 8:0.16:1의 비율로 섞은 후 8시간 이상 교반하였다. MPTMS는 초기에 insoluble의 상태에서 점차적으로 가수분해 되면

서 soluble 상태로 변하게 된다. 이렇게 교반을 거친 용액으로부터 원심분리를 통해 상등액을 분리하고 분리된 상등액은 pH 3.5의 증류수를 이용해 다양한 비율로 희석한다. 이때 희석 비율에 따라 제조되는 입자의 크기가 결정된다. 이 희석 용액에 TEA를 주입한 후 30분 동안 교반하는데 TEA 역시 균일한 크기의 구형 실리카 나노입자를 형성하는데 중요한 촉매제 역할을 한다. 30분간 교반 이후 원심분리를 통해 상등액과 나노입자를 분리하고 이 나노입자에 대하여 불순물 제거를 위해 에탄올을 이용하여 3회 세척하였다. 실리카 나노입자를 UV에 발광하는 형광물질로 염색하기 위해서 제조된 나노입자에 DMF (Dimethylformamide)와 Rhodamine b 용액을 5:2의 비율로 주입하고 교반기를 이용하여 2시간동안 반응시켰다. 반응 후 원심분리를 이용하여 상등액과 형광 나노입자를 분리하고 DMF로 1회, 에탄올로 3회 세척을 수행하였다. 염색이 완료된 나노입자는 건조 후 분말형태로 보관하였다.

2.2. 막 검측 및 손상 면적 추정

분리막 모듈에 추적자로 투입된 형광 나노입자는 기본적으로 분리막 공극의 평균크기 보다 1.5~2배 정도 큰 크기를 가지도록 제조되었다. 따라서 막이 손상되었을 경우에만 처리수 중에 포함되어 모듈 외부로 유출되게 된다. 이때 유출되는 형광 나노입자의 질량을 추정하면 막의 손상여부와 손상 정도를 정량화 할 수 있다. 유출된 입자의 질량은 저울 등을 이용하여 직접 정량화하는 대신 유출된 형광입자에 자외선(UV)을 조사하고 이 때 발광되는 형광이미지의 평균 RGB값으로부터 결정하는 방식을 사용하였다. 이는 검측시간 단축, 검측 과정 자동화 및 검측 정밀도 향상을 위한 것으로서 이러한 작업을 위해서는 형광 나노입자의 질량과 그에 따른 평균 RGB값 사이의 함수관계, 즉 검량선(Standard curve)이 미리 작성되어 있어야 한다. 검량선

작성 과정은 다음과 같다. 일반 증류수를 용매로 하여 다양한 농도의 형광나노입자를 준비하고 10 ml씩 0.45 μm 크기의 GF/C필터를 이용하여 투과 시킨 후 필터지 위에 쌓여있는 나노입자에 UV를 조사하여 발색되도록 하고 디지털 카메라로 형광 이미지를 촬영하였다. 촬영이 이루어지는 암실 내부에는 315 nm ~ 400 nm의 파장대를 방사하는 자외선 램프 두개를 설치하였으며 암실 위쪽에 디지털 카메라를 설치하였다. 이미지 촬영조건은 F/8, 노출시간 4초, ISO-100으로 설정하였다.

2.2. 오차율 측정 실험

오차율 측정을 위한 실험실 규모의 분리막 시스템을 Fig. 1.과 같이 제작하였다. 반응조 안에는 평균 공극크기 0.2 μm 인 침지형 평막을 설치하였다. 분리막 표면에는 1.0 mm의 직경을 가지는 syringe needle을 이용하여 손상을 모사하도록 인위적으로 구멍을 천공하고 손상 크기 별로 flux, 나노입자 주입 농도 및 검측시간(유출수 포집 시간)을 다르게 하면서 막 여과를 수행하였다. 보다 자세히 설명하면, 손상 구멍(직경 1 mm)의 갯수가 1, 2, 3개의 3가지 경우에 대하여 나노입자 주입 농도 10, 40, 80 mg/L, 투과 유속 5, 10, 20 LMH ($\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$), 검측시간 5, 15, 25 분으로 설정하고 검측을 수행하였다. 단, flux 5 LMH 의 경우는 검측시간을 5분과 25분 두 가지 경우만 수행하였다. 주입되는 나노입자의 평균크기는 1.4 μm 로 반응조와 원수탱크 내부에 동일한 농도로 투여하였다. 이상의 실험 조건을 Table 1에 정리하였다. 이후 Peristaltic pump를 이용하여 막 여과수를 생산하였고 이때 디지털 압력계를 사용하여 막간 차압을 관측하였다. 이때 천공된 손상부위를 통해 유출되는 형광나노입자는 유출수 중에 포함되며 앞서 검량선 작성과 동일한 과정을 거쳐 유출되는 나노입자의 질량을 추정하였다. 최종적으로 손상면적은 기존의 연구(Choi et al., 2011)에서 도출된

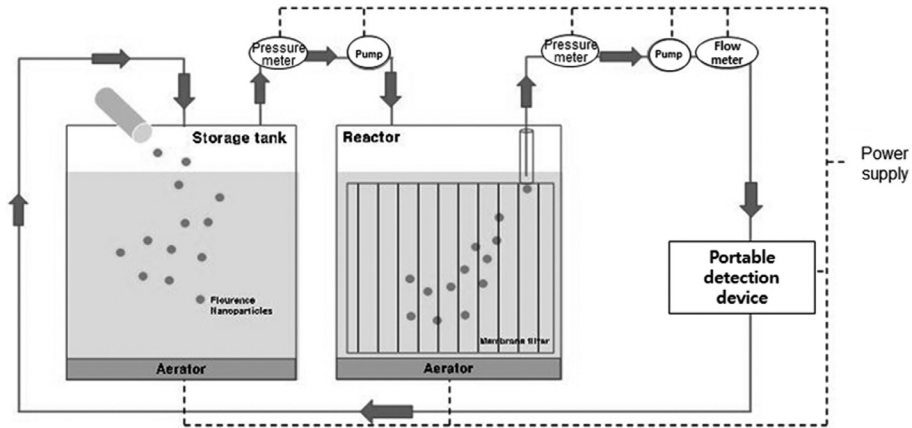


Fig. 1. Schematic of Lab-scale experiment on the membrane integrity test.

Table 1. Experiment condition for testing membrane surface and estimating damaged area

Experiment Set #	Membrane surface			Inspection condition		
	Hole diameter(mm)	Hole number(ea)	Total damaged area(mm ²)	Particle concentration(mg/L)	Flux(LMH)	Permeate collection time(min)
1	1.0	1	0.785	10, 40, 80	5, 10, 20	5, 10, 25
2		2	3.142			
3		3	7.069			

다음의 식을 이용하여 산출이 가능하다.

$$A_1 = (2 \log(J/P) + 2 \exp(J/P) + (m/c)^{(J/P)} + (m/C) + (4J)X(\log(J/P) + m/C + J/P + J + \exp(\exp(J/P) + \log(J/P))))$$

여기서 A_1 은 추정 손상 면적(mm²), J 는 투과 유속(flux, mm/s), P 는 운전압력 (kPa), C 는 주입된 나노입자의 농도 (mg/L), m 은 유출 나노입자의 추정 질량(μ g) 이다. 실제 손상 면적은 인위적으로 천공된 원의 직경으로부터 바로 계산이 가능하며 다음과 같다.

$$B_1 = (\pi/4) * (D)^2$$

여기서 B_1 은 실제 손상 면적(mm²), D 는 인위적으로 천공된 원의 직경(mm) 이다.

따라서 검측의 오차율(%)는 $(A_1 - B_1) / B_1 \times 100$ 으로 계산되어지며, 최종적으로 다양한 검측 조건 별로 산출된 오차율을 분석함으로써 최적 막 검측 조건을 제시하고자 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 형광이미지를 통한 나노입자 질량 추정

다양한 질량의 형광 나노입자를 GF/C필터로 여과한 후 암실에서 자외선 조사를 통해 촬영한 발광 이미지를 Fig. 2.에 나타내었다. 그림에서 형광나노입자의 질량이 커짐에 따라 밝은 빛의 형광이미지가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 촬영한 이미지 영상을 이미지 프로세싱 프로그램(Matlab tool box)을 이용하여 RGB값으로 수치화하고 질량과의 관계를 도시하면 Fig. 3.과 같다. 그림에서 가로축은 나노입자의 질량을 나타내고, 세로축은 각 질량별로 촬영된 형광 이미지의 RGB 값을 나타낸다. 나노입자의 질량이 증가할수록 RGB값은 지수적으로 증가함을 알 수 있으며 비선형 회귀분석을 통해 다음의 검량선 수식을 도출하였다.

$$I = 26.17(m)^{0.22}$$

여기서 m 은 나노입자의 질량(mg), I 는 나노입자 형광이미지의 RGB 평균값을 의미한다.

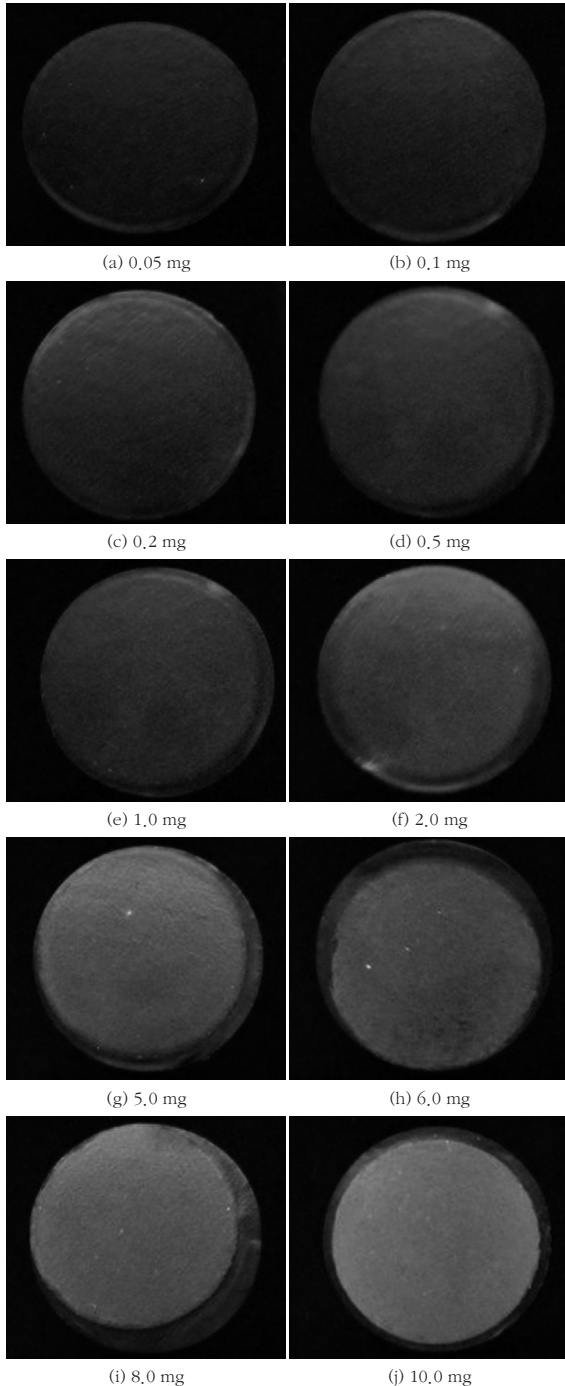


Fig. 2. Fluorescence image of nanoparticles with various masses ranged from 0,05 to 10 mg.

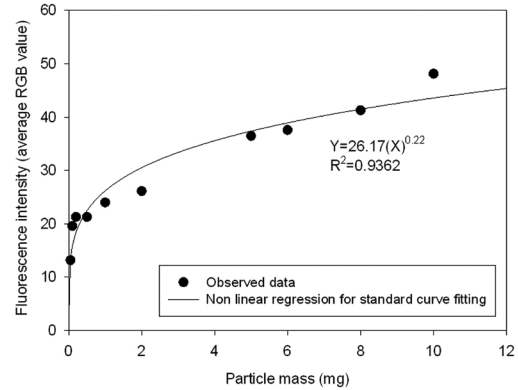


Fig. 3. Correlation between fluorescence intensity(average RGB value) and particle mass(mg).

3.2. 다양한 검측 조건에 따른 손상 면적 추정 결과

인위적으로 분리막 표면에 직경 1 mm의 원을 천공하고 형광나노입자 주입 농도, flux, 검측시간을 다르게 설정하고 검측을 수행한 결과를 Fig. 4.에 도시하였다. 인위적으로 1 mm의 직경크기를 가지는 syringe를 이용하여 손상을 가했을 때 실제 손상면적 값은 0.785 mm²으로 Fig. 4.에서 점선으로 표시하였다. 결과를 살펴보면, 나노입자 주입농도와 flux 조건과는 관계 없이 검측 시간에 따른 손상 면적의 추정치에는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 관측되었다. 그러나 동일 나노입자 주입농도에 대하여 flux가 증가할수록 손상면적 추정치가 실제 면적보다 매우 크게 예측되는 것을 볼 수 있다. 즉, 나노입자 주입농도 10 mg/L, flux 5 L/m²/hr (이하 LMH), 검측시간 25분의 조건에서 검측을 수행하고 손상 면적을 추정한 결과 0.884 mm²로 추정되었으며 이는 실제 손상면적 0.785 mm²와 비교했을 때 12.5%의 오차율을 보이고 있다. 반면, 동일 조건에서 flux를 5 LMH에서 10 LMH로 2배 증가시키고 검측을 수행한 결과 손상면적 추정치는 3.399 mm²으로써 약 333%의 오차율을 나타내었다. Flux를 25 LMH까지 증가시키면 손상면적 추정치는 9.983 mm²로 실제 값인 0.785 mm²보다 10배 이상 큰 값을 산출

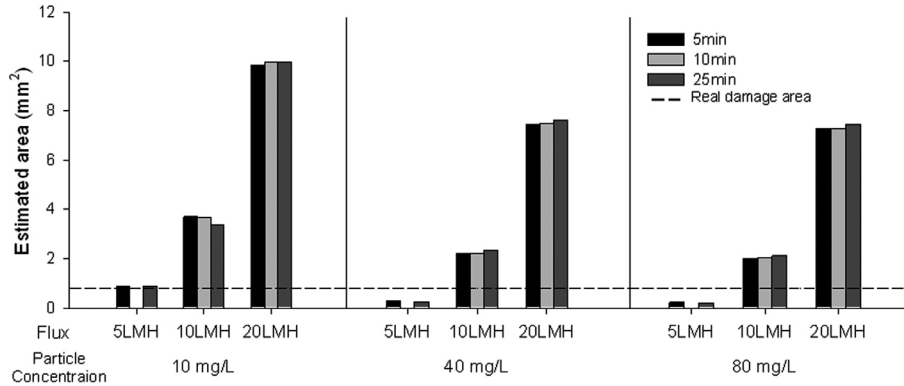


Fig. 4. Effect of nanoparticle concentration (10, 40 80 ppm) and flux (5, 10, 20 LMH) on the estimation of damaged area with different inspection time of 5, 10 and 25 minutes for actual damaged hole area of 0.785 mm² (hole diameter of 1 mm).

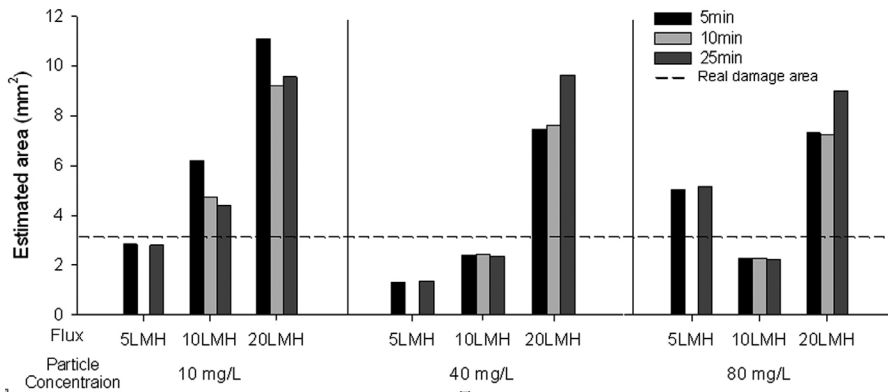


Fig. 5. Effect of nanoparticle concentration (10, 40 80 ppm) and flux (5, 10, 20 LMH) on the estimation of damaged area with different inspection time of 5, 10 and 25 minutes for actual damaged hole area of 3.142 mm² (2 holes with each diameter of 1 mm).

하였다. 이러한 경향은 나노입자 주입농도가 40 mg/L 및 80 mg/L 인 경우에서도 유사하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

이처럼 flux 증가에 따라 손상 면적 추정치가 실제 면적보다 매우 크게 예측되는 이유는 첫째, 손상면적 추정에 사용된 경험식 자체의 비선형성으로 인하여 입력 변수의 미세한 변화에도 최종 산출되는 예측값이 민감하게 반응하여 큰 오차가 포함되었을 가능성이 있기 때문이다. 둘째, 검측이 진행되면서 높은 flux로 인한 유속 증가로 초기에 직경 1 mm로 설정된 손상부위가 실제로 1 mm보다 크게 변형되었고 따라서 보다 많은 양의 나노입자가 유출되면서 넓은 면적의 손상이 발생한 것으로 추정이 되었을 가능성이 있다. 정확한 원인을 규명하고 예측식의 정

확도를 높이기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것이다.

한편, 분리막 표면에 1 mm의 직경을 가지는 구멍을 2개 천공하여 총 손상면적이 3.14 mm² 이 되도록 한 뒤 검측실험을 수행한 결과는 Fig. 5. 에 도시하였다. 나노입자 주입농도가 10 mg/L 인 경우는 flux가 5 LMH인 경우, 검측 시간과는 크게 관계없이 실제 손상면적 3.14 mm² 과 매우 근접한 추정치(오차율 -9.3%)를 얻을 수 있었다. 하지만 flux가 10 LMH인 조건에서는 검측시간 5, 10, 25분에 대한 오차율이 각각 97.5, 51.3, 40.4%로 검측시간이 증가함에 따라 오히려 오차율이 감소하는 경향을 보였다. Flux가 20 LMH 인 경우는 10 LMH 일 때의 추정결과 오차율 보다 2-3배 이상 증가하

였으며 검측시간이 증가함에 따라 오차율은 다소 감소하는 결과를 보이고 있다. 이상을 정리하면, 앞서 1 mm 손상부위에 대한 검측 결과와 유사하게 나노입자 주입농도 10 mg/L인 검측 조건에서는 flux가 증가할수록 추정치에 대한 오차율이 크게 증가하는 것으로 나타났으며, 다만 flux가 10 및 20 LMH 인 검측 조건에서는 검측시간이 증가하면서 오히려 오차율이 감소하는 경향이 관측되었다. 이러한 관측 결과에 대한 이유는 앞서 논의한대로 검측 시간이 길어지면서 유체의 흐름에 의해 손상 부위가 초기 설정치보다 크게 변형되었을 가능성이 있기 때문으로 판단된다.

또한 나노입자 주입농도가 40 mg/L인 경우도 마찬가지로 flux 증가에 따라 검측 오차가 증가하였고 검측의 정확도 측면에서는 flux를 10 LMH로 설정한 경우에서 보다 참값에 근접한 추정치가 산출되었음을 관측하였다. 반면, 입자 주입농도 80 mg/L인 경우는 5 LMH의 낮은 flux 조건에서도 매우 높은 오차율을 보이고 있으며 flux가 10 LMH로 증가하면서 오히려 오차율이 감소하고 참값에 근접한 추정치를 보이다가 20 LMH에서 다시 추정치에 큰 오차율을 나타내는 결과가 관측되었다. 따라서 flux, 나노입자 주입농도 및 검측 시간 간의 상관관계를 명확히 판단

하기는 힘들지만, 전반적으로는 flux가 증가할수록 검측오차가 증가하는 경향을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

직경 1 mm인 구멍을 3개 천공하여 총 손상 면적을 7.07 mm² 로 증가시키고 flux, 나노입자 주입농도, 검측시간 등 앞서와 동일한 조건에서 검측 실험을 수행한 결과를 Fig. 6.에 나타내었다. 본 결과의 경우는 앞서 두 경우(Fig. 4 및 5)와 비교했을 때 flux 의 증가에 따른 오차율의 증가는 크지 않으며 오히려 나노입자 주입농도와 flux가 높은 검측조건에서 참값에 가장 근접한 추정치를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 즉, 나노입자 주입 농도 80 mg/L, 검측시간 10분, flux, 20 LMH인 검측조건에 대하여 추정 오차율이 3.5 %로써 손상면적에 대한 추정이 매우 정확하게 이루어지고 있음을 관측하였다. 최대 오차율은 나노입자 주입 농도 10 mg/L, 검측시간 25분, flux 20 LMH인 검측조건일 때 관측된 57.4 %로써 앞서 두 경우(Fig. 4 및 5)의 오차율 범위와 비교했을 때 현저히 좁은 범위에서 상대적으로 정밀한 추정이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 즉, 손상면적이 커질수록 검측 조건이 추정치의 오차에 미치는 영향이 줄어들며 따라서 검측의 정확도와 정밀도가 증가하는 것으로 볼 수 있다.

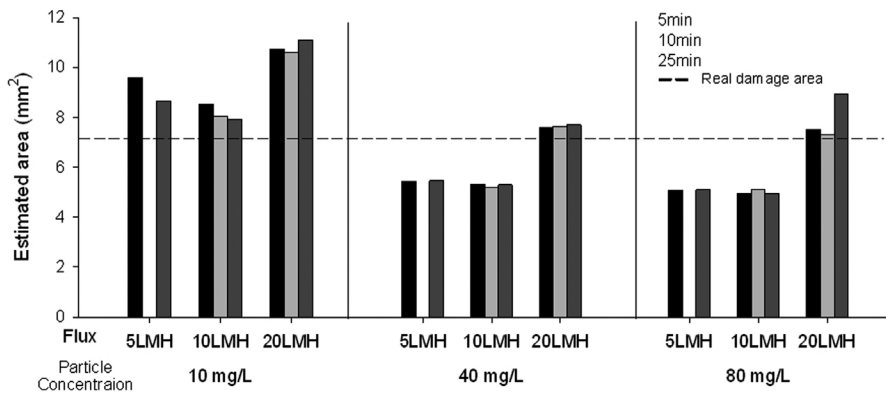


Fig. 6. Effect of nanoparticle concentration (10, 40 80 ppm) and flux (5, 10, 20 LMH) on the estimation of damaged area with different inspection time of 5, 10 and 25 minutes for actual damaged hole area of 7.069 mm² (3 holes with each diameter of 1 mm).

검측 조건에 따른 오차의 범위와 분포를 통계적으로 살펴보기 위하여 Fig. 7.과 같이 손상 면적별로 검측을 수행한 뒤 산출된 모든 오차율에 대한 box plot을 제시하였다. 직경 1 mm 구멍을 하나 천공하여 총 손상면적이 0.785 mm² 인 경우를 살펴보면 box 상하 간격이 대략 800 % 수준으로 매우 크며 이상치(outlier, 원으로 표기)와 이상치를 제외한 최소 및 최대값(whisker, 막대로 표기)도 박스로부터 멀리 벗어나 매우 먼 쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 즉, 검측 오차의 범위가 매우 크며 정밀도가 낮다. 또한 중앙값(median)도 오차율 250 % 부근으로 나타나며, 이는 검측 시행을 할 경우 절반 이상이 실제 손상 면적의 2.5배 이상으로 크게 추정할 가능성이 높다는 것을 나타낸다. 하지만 손상 구멍의 개수가 증가하면서 총 손상 면적이 늘어날수록 검측의 정밀도와 정확도가 개선되는 경향이 뚜렷이 나타나고 있다. 특히 총 손상 면적이 7.069 mm² (직경 1 mm 구멍이 새 개 천공된 경우)일 때는 중앙값도 오차율 0 %와 매우 근접하고 있으며 box의 크기도 작아 오차율 산포도도 매우 좁은 것을 알 수 있다. 최대, 최소값 및 이상치(outlier) 모두 마찬가지로 box에서 크게 벗어나지 않고 매우 근접해 있다. 즉, 이상치를 제외한 오차율의 최대는 +20 % 최소는 -20 % 수준으로 나타나며 중앙값은 6.5 % 부근으로 실제 손상면적과 거의 일치하는 추정이 가능하다.

결론적으로 손상 면적이 7.069 mm² 이상인 경우는 나노입자 주입농도, flux 및 검측 시간 등 검측조건에 크게 민감하지 않게 비교적 정밀하고 정확한 손상 면적 추정이 가능한 판단된다. 손상 면적이 이보다 낮은 경우는 대체로 flux가 높아질수록 실제 손상 면적보다 크게 추정이 될 가능성이 높으며 특히 직경 1 mm의 손상에 대해서는 정확도와 정밀도가 다른 경우에 비해 급격히 낮아졌다. 하지만 손상 여부에 대한 판단은 모든 검측 조건과 손상 면적에 대하여 100 % 가능하였다. 즉, 손상이 발생하였는지 아닌지에 대

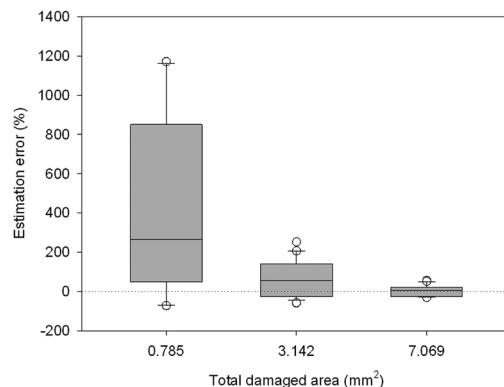


Fig. 7. Box plot of the estimation error at total damaged area of 0.785, 3.142, and 7.069 mm².

한 판단은 직경 1 mm의 손상까지도 모두 가능하였지만 그 손상의 크기와 정도를 정확하고 정밀하게 추정하는 과정이 여전히 많은 오차를 포함하고 있다는 것이다. 따라서 직경 1 mm이하의 매우 작은 손상에 대해서도 정확하고 정밀한 손상 면적 추정이 가능하도록 기존 방법에 개선이 필요하며 다음의 세 가지 측면을 고려한 연구가 이루어져야 할 것이다. 첫째, 추정 오차식 자체의 비선형성 개선 및 노이즈 인자 규명, 둘째, 형광이미지 해석의 정확도 및 정밀도 향상, 셋째, 검측 전후의 손상 부위 크기 변화 여부 관측 등이다.

4. 결론

실험실 규모 오차율 측정 실험결과 본 연구에서 설정한 모든 검측조건에서는 분리막 표면의 손상 여부에 대하여 100 % 검측이 가능하였다. 하지만 손상 면적의 추정에 있어서는 실제 손상 면적의 크기에 따라 정확도와 정밀도가 매우 다르게 나타났다. 직경 1 mm 구멍이 하나만 존재하는 경우(실제 손상면적 0.785 mm²)에는 면적 추정에 따른 오차가 매우 넓은 범위에서 존재하였으며 검측 조건에 따라서는 실제 면적보다 10 배 이상 추정되는 등 낮은 정확도를 나타내었다. 또한 이 경우에는 전반적으로 검측 flux가 높아질수록 실제 손상 면적보다 크게 추정되는 경향

이 나타났다. 하지만 손상 면적이 7.069 mm^2 으로 넓어진 경우에는 검측조건에 관계없이 검측 시행의 절반이상이 약 6.5 %의 오차율로 손상면적을 정확하게 추정하였으며 오차의 범위도 $\pm 20 \%$ 로써 매우 양호하였다. 따라서 향후 연구에서는 1 mm이하의 작은 손상에 대해서도 높은 정밀도와 정확도로 손상면적 추정이 가능하도록 검측 방법의 개선이 이루어져야 할 것이다.

사 사

본 연구는 환경부 차세대 에코이노베이션 사업 (과제번호 ARQ201303251)의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

- Adam, S., Gagliardo, P., Smith, D., Ross, D., Gramith, K., Trussell, R. (1998) Monitoring the integrity of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 119, pp. 143-150.
- Choi, S.H., Yang, J.H., Suh, C.W., Cho, J.W. (2011) Use of fluorescent silica particles for checking the integrity of microfiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 367, pp. 306-313.
- Farahbakhs, K., and Smith, D.W. (2004) Estimating air diffusion contribution to pressure decay during membrane integrity tests, *Journal of Membrane Science*, 237, pp. 203-212.
- Giglia, S., and Krishnan, M. (2008) High sensitivity binary gas integrity test for membrane filters, *Journal of Membrane Science*, 323, pp. 60-66.
- Gil F. Crozes Sandeep Sethi, Baoci Mi, Jason Curl, Benito Marinas, (2002). Improving membrane integrity monitoring indirect methods to reduce plant downtime and increase microbial removal credit, *Desalination*, 149, pp. 493-497.
- Glucina, K., Do-Quang, Z., Laine, J.M. (1997) Assessment of a particle counting method for hollow fiber membrane integrity, *Desalination*, 113, pp. 183-187.
- Guibert, D., Colling, A. (2011) Direct membrane integrity testing : Impact of parameter selection on log removal value calculations, *Desalination*, 272, pp. 174-178.
- Guo, H., Wyart, Y., Perot, J., Nauleau, F., Moulin, P. (2010) Application of magnetic nanoparticles for UF membrane integrity monitoring at low-pressure operation, *Journal of Membrane Science*, 350, pp. 172-179.
- Hur, H.C., Rhee, O.J., Lee, K.J., Kim, K.H., Choi, Y.J., Lee, J.J., Hong, S.K. (2008) Analysis of membrane integrity and removal efficiency considering membrane defect and pore size, *Journal of Korean Society on Water Quality*, 24(4), pp. 423-429.
- Masson, P.L. (1987) Particle counting immunoassay—an overview, *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 5(2), pp. 113-117.
- Miller, C.R., Vogel, R., Surawski, P., Jack, K.S., Corrie, S.R., Trau, M. (2005) Functionalized organosilica microspheres via a novel emulsion-based route, *Langmuir*, 21, pp. 9733-9740.
- Nismith, J. (2005) Membrane integrity - direct turbidity measurement of filtrate from MF membrane modules at an operating potable water treatment plant, *Desalination*, 179, pp. 25-30.
- Panglisch, S., Deinert, U., Dautzengerg, W., Keipke, O., Gimbel, R. (1998) Monitoring the integrity of capillary membranes by particle counters, *Desalination*, 19, pp. 65-72.
- Vogel, R., Surawski, P.P.T., Littleton, B.L., Miller, C.R., Lawrie, G.A., Battersby, B.J., Trau, M. (2007) Fluorescent organosilica micro- and nanoparticles with controllable size, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, pp. 144-150.