

## 초음파를 이용한 침출수 처리를 위한 막분리 공정의 막힘현상 개선(I): 초음파의 영향인자 평가

김석완<sup>†</sup> · 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(I) : Analysis of Ultrasonic Parameters

Seok-Wan Kim<sup>†</sup> · 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 improving the flux and cleaning efficiency in membrane process which is widely applied for the treatment of landfill leachate. The experiments on improvement of membrane flux according to the types of membranes(hollowfiber microfiltration, MF and tubular ultrafiltration, UF) were performed with changing frequency(40~120 kHz), intensity (200~500 W) and irradiation time of ultrasound as well as operation pressure(0.1~2.3 kg/cm<sup>2</sup>). Membrane was fouled for the first 50 min with primary treated leachate and then the change in flux according to ultrasonic irradiation period was observed for 70 min. Parameters influenced to the recovery ratio corresponding the net flux on pure water and to the enhancement ratio applied after ultrasonic irradiation on the flux were analyzed. In same condition, the flux was improved in proportion to ultrasonic intensity while the improvement of flux was inversely proportional to ultrasonic frequency. The cleaning effect of membrane was delayed and reduced when operation pressure of membrane was high. The recovery ratio and enhancement ratio for 0.1 μm MF membrane were 10% and 500%, respectively while those were maximized at 75~98% and 40~50% for UF membrane for 10,000 and 100,000 MWCO, respectively. In conclusion, it was confirmed that ultrasonic cleaning using mechanical vibration is alternative to water or chemical cleaning for improving membrane flux.

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

**요약** : 본 연구에서는 최근 매립지 침출수 처리를 위해 많이 활용되고 있는 막분리 공정에 초음파를 적용하여 투과속도와 막의 세정효율 향상에 미치는 영향인자와 효과에 대하여 살펴보았다. 즉, 중공사 형태의 MF막과 관형의 UF막을 대상으로 초음파의 주파수(40~120 kHz), 초음파의 세기(200~500 W), 운전압력(0.1~2.3 kg/cm<sup>2</sup>), 초음파 조사시간 등을 변화시키며 투과속도 향상에 미치는 영향을 평가하였다. 1차 처리된 침출수를 이용하여 초기 50 min 동안 막을 오염시킨 다음 70 min 동안 초음파를 조사하여 조사기간과 투과속도의 변화를 관찰하였다. 순수의 투과속도에 대한 투과속도의 회복률(recovery ratio)과 세정직전의 투과속도에 대한 초음파 조사 후 투과속도의 상승률(enhancement ratio)을 이용하여 영향인자를 분석하였다. 동일한 조건에서 막의 초음파 세정에 의한 투과속도 개선 효과는 주파수에 반비례적이며, 초음파의 조사강도에 비례적으로 나타났고, 막의 운전압력이 높으면 세정효과가 지연되며 투과속도의 개선효과도 감소하였다. 또한 10,000과 100,000 MWCO의 UF막에서의 회복율과 상승률은 각각 최대 75-98%와 40-50%이었으나, 0.1 μm MF막에서는 각각 10%와 500%였다. 1차 처리 침출수를 이용한 실험결과로부터 초음파에 의해 발생하는 기계적 진동을 활용한 막세정이 기존의 수세정과 약품세정 대신에 활용가능성이 확인되었다.

**주제어** : 초음파, 막분리, 정밀여과, 한외여과, 침출수, 세정

## 1. 서론

산업구조가 고도화되고 다양화됨에 따라 물의 수요도 크게 증가하고 있으며, 각종 산업체나 시설로부터 처리해야할 폐수의 양과 오염물질이 점차 증가하고 있어 새로운 처리방법의 개발과 처리 후 수질개선 효과를 높이기 위한 연구의 필

요성이 점차 부각되고 있으며 고도처리기술의 수요가 증가되고 있다. 특히 침출수의 경우 2002년을 기준으로 전국에서 사용 중인 생활폐기물 매립지에서 발생하는량은 13,602톤/일 규모이며, 사용 중인 매립지에 설치된 침출수 처리시설의 총 용량은 24,857톤/일이다. 또한 사용이 종료된 매립지에서 발생하는 침출수의 발생량은 4,364톤/일로서 대부분 이송되어 종말처리시설이나 하수처리시설에서 병합 처리되고 있다.

국내에서 막을 이용한 침출수 처리공정은 20여 곳에서 가동되고 있으며, 활용되고 있는 공정의 개요를 살펴보면, i) 화

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: swkim@dhu.ac.kr  
Tel: 053-819-1421

Fax: 053-819-1272

학적 처리+생물학적 처리+막, ii) 화학적 처리+막, iii) 물리적 처리+막 등이 있다. 특히 최근 매립지 침출수의 2차 처리와 오염된 지하수 처리를 위한 막 공정의 응용이 확대되고 있으나, 특히 침출수 내에 포함된 다양한 오염물질로 인하여 막의 막힘(fouling)이 쉽게 일어나는 것이 문제점으로 지적되고 있다.<sup>1,2)</sup> 또한 막의 성능이 저하되면 다양한 세정과정을 거쳐 재이용되거나 기존의 방법에 의해서는 막의 성능이 크게 회복되지 못할 뿐만 아니라 세정과정 중에 이용된 약품 등에 의해 또 다른 오염을 일으키거나 부대시설의 부식 등의 운전상 문제를 안고 있다. 따라서 막을 이용한 침출수 처리의 응용성을 높이기 위해 효율적인 단위공정의 설계나 투과속도의 향상, 막의 오염현상 억제와 농축수의 처리 문제 등이 해결되어야 할 과제이다.

이에 초음파를 이용한 막 분리 공정의 투과속도 향상과 막의 막힘 현상을 억제하기 위한 연구 및 막 분리 공정의 세척 시 초음파를 이용하여 역세 효과를 높이기 위한 연구가 진행되고 있다.<sup>3-13)</sup> 초음파와 막의 운전조건에 따른 최근 국내 · 외 연구 동향을 살펴보면 80년대 연구가 시작되어 90년대 후반부터 중점적으로 연구가 진행되고 있다. Chai(1998, 1999)와 Kobayashi(1999)는 초음파를 UF의 운전특성 개선에 적용하였다.<sup>3-5)</sup> Dextran용액의 UF막 분리에 초음파를 조사하여 물질의 분자량에 따른 투과속도 개선에 관한 연구를 수행하였으며, 초음파 조사과정에서 dextran의 일부가 분해되는 것을 관찰하였다. 또한 주파수가 낮은 초음파 조사에 의해서 막의 투과속도가 향상되고 역세과정에서 초음파를 조사하는 경우 투과속도의 급격한 상승을 확인하였다. 조사강도(W)가 증가함에 따라서 투과속도는 향상되지만 진동수에 따라 상이한 특성을 보이며, 45 kHz의 진동수에서 조사강도가 증가하면 투과속도가 향상됨을 보였다. Tarleton(1988, 1990) 등은 MF에서 전기장파 초음파를 동시에 막에 조사함으로써 투과속도를 향상시킬 수 있는 방법을 연구하였다.<sup>6,7)</sup> Masselin(2001) 등은 초음파의 조사에 의한 막의 손상에 관하여 실험하였으며, 막의 재질에 따라서 손상의 정도가 차이를 보이며, 조사강도에 영향을 받는다고 보고하였다.<sup>8)</sup> Simon(2000)

등은 막의 투과속도를 향상시키기 위한 방법으로 초음파와 혼합(stirred)방법을 비교 실험하여 두 방법에서 유사한 결과를 얻었으나 초음파 조사법이 현장에의 적용성이 쉽고 설비의 구성이 용이하다는 이유로 ‘초음파 조사에 의한 투과속도 향상이 실용적이다’라는 가능성을 제시하였다.<sup>12)</sup> Lozier(1985) 등은 Humic acid를 분리하는 막 공정에 초음파와 오존을 복합적으로 적용하여 투과속도의 향상과 TOC의 감소 효과를 얻을 수 있다고 보고하였다.<sup>9)</sup>

위와 같은 기존연구들의 결과를 분석하면 초음파의 세정 기작은 초음파에 의하여 생성된 기포(cavity)가 붕괴할 때 발생하는 기계적 에너지로 인한 탈착효과에 기인하며, 막 분리공정의 투과속도에 영향을 주는 초음파의 인자로는 주파수, 조사 강도(음파의 세기), 압력, 용액의 점도, 농도, 온도, 공급분자량 그리고 초음파 조사 방향 등인 것으로 알려지고 있으나, 현재까지 초음파의 영향인자에 따른 투과속도의 향상에 관한 정량적인 규명이 부족하며, 특히 환경기술로서의 적용사례가 미흡하였다. 이에 본 연구에서는 매립지 침출수 처리를 위한 막 처리 공정에 초음파를 도입하여 투과속도를 향상시키고 아울러 기존의 수세정 과정과 약품세정 대신에 초음파를 도입하여 막의 재생효율을 향상시킬 수 있는 기술을 개발하고자 초음파-막분리 공정의 영향인자들의 관계를 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험장치

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 초음파-막 실험장치를 활용하여 초음파를 이용한 증공사와 관형의 형태로 제작된 MF와 UF막의 세정효과와 투과속도 변화에 관한 실험을 실시하였다. MF막과 UF막은 국내 S사와 K사에서 제조한 Polysulfone재질을 사용하여 UF막은 분획분자량(MWCO = Molecular Weight Cut-Off)이 10,000과 100,000을 갖는 막으로 모듈을 제작하여 사용하였고, MF막의 경우 기공의 범위가 0.1~0.3

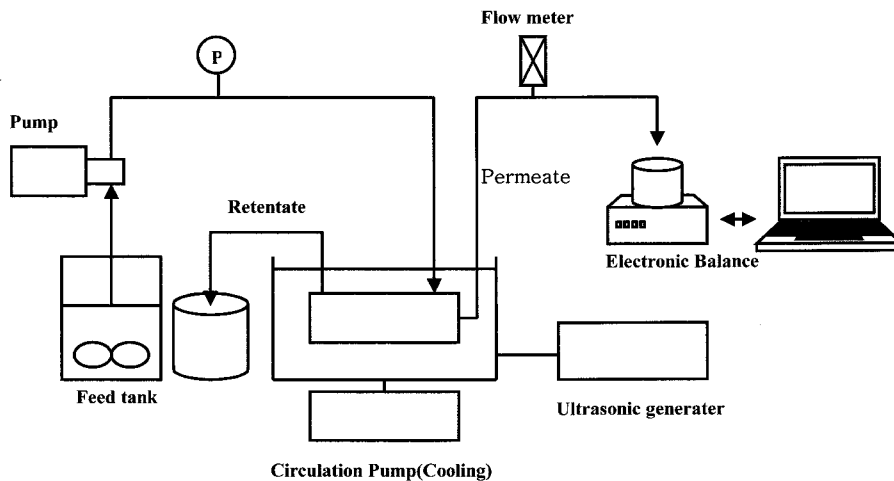


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale membrane experimental device with ultrasonic unit for increasing of cleaning effect and permeability.

**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	1.4	1.0	
Thickness, mm	0.6	0.3	0.1	
MWCO or Pore size	0.1~0.3 µm	10,000 MWCO	100,000 MWCO	
Material	Polysulfone	Polysulfone	Polysulfone	
Permeability of pure water (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · s)	0.1 kg/cm <sup>2</sup>	9.565×10 <sup>-5</sup>	-	-
	0.5 kg/cm <sup>2</sup>	2.856×10 <sup>-4</sup>	-	-
	1.0 kg/cm <sup>2</sup>	-	2.401×10 <sup>-6</sup>	5.220×10 <sup>-5</sup>
	1.5 kg/cm <sup>2</sup>	-	3.455×10 <sup>-6</sup>	7.717×10 <sup>-5</sup>
	2.3 kg/cm <sup>2</sup>	-	5.490×10 <sup>-6</sup>	1.190×10 <sup>-4</sup>

µm(상업적으로 0.1 µm MF막이라 칭함)인 막을 사용하였다. 사용된 막의 사양과 실험과정에서 측정된 순수의 투과속도는 Table 1에 나타난 바와 같다.

또한 막 모듈은 일정한 막의 면적을 가지면서 각각의 운전 조건에 따라 제작을 용이하게 하기 위하여 자체 제작하여 사용하였다. 40 kHz와 120 kHz의 발진주파수와 가변출력(최대설계출력 600 W, 상용최대출력 500 W)가지고 있는 UL-Tech사의 초음파 발생장치를 사용하였고, 막 모듈로의 초음파 전달을 용이하게 하기 위해 반응기에 막 모듈을 넣고, 초음파발전기의 표면에서 10 cm정도 떨어지도록 설치하였으며, 초음파발전기의 온도 상승에 의해서 수온에 의한 투과속도와 세정효과의 영향을 최소한으로 줄이기 위하여 막 모듈이 들어있는 반응기는 냉동기와 연결된 순환펌프를 사용하여 항상 일정한 온도(20°C)로 유지할 수 있게 하였다.

**2.2. 실험방법**

초음파에 의한 막 세정효과를 알아보기 위해서 MBR을 적용한 Y침출수 처리장에서 사용한 오염된 막에 초음파를 가하여 탈착되는 고형물질의 농도를 측정하는 방법을 이용하였다. 50 mL의 증류수에 침출수 처리장에서 사용한 0.0057 m<sup>2</sup>의 오염된 막을 넣고, 초음파의 주파수와 세기가 서로 다른 여러 가지 초음파를 조사하면서 일정시간 간격으로 탈착되는 고형물을 측정하였으며, 초음파에 의한 막의 세정효과를 확인하기 위해 주사현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 막의 표면을 관찰하였다. 또한 초음파의 조사에 의해서 막의 물리적인 투과성능 변화를 알아보기 위해 순수를 막에 통과시키면서 투과속도의 변화를 실험하였다.

Fig. 1에 나타난 초음파-막 실험장치를 이용하여 흐름(flux)의 단락이 없는 연속적인 막의 운전조건에서 초음파를 조사할 경우 막의 투과속도 변화와 세정효과를 정량적으로 알아보기 위해 막의 면적은 모듈 내에 설치되는 막의 가당수를 일정한 범위로 유지하기 위해 0.005 m<sup>2</sup>와 0.02 m<sup>2</sup>로 제작하여 실험을 실시하였다. 본 연구에서 사용된 시료는 경북 A 매립지에서 발생된 침출수를 응집·침전 처리한 1차 처리

**Table 2.** Solid concentration of landfill leachate treated by coagulation and sedimentation for lab-scale experiments

Solid type	Concentration (mg/L)
Total Solid (TS)	5,605
Fixed Solid (FS)	956
Volatile Solid (VS)	4,649
Total Suspended Solid (TSS)	198
Fixed Suspended Solid (FSS)	63
Volatile Suspended Solid (VSS)	135

침출수(Table 2)를 직접 채취하여 사용하였다. 실험은 1차 처리 침출수를 이용하여 초기 50 min 동안 막을 오염 시킨 후 연속적인 침출수 투과조건에서 초음파의 조건을 변화시키며 70 min 동안 조사하면서 투과속도의 변화량을 측정하였다.

초음파에 의한 막의 투과속도 변화와 세정효과에 영향을 주는 주된 인자로 막의 종류(MF, UF), 초음파의 주파수(40, 120 kHz), 초음파의 세기(200, 400, 500 W) 및 막의 운전압력(0.1~2.3 kg/cm<sup>2</sup>)을 선정하여 실험을 수행하였다. 또한 막의 운전에서 펌프의 위치를 조절하여 MF막의 경우 펌프를 막의 뒷부분에 설치하여 낮은 압력의 흡입식 형태로 운전하였으며, UF막의 경우에는 펌프를 막의 앞부분에 설치하여 가압식의 형태로 운전하였다. 막의 투과속도 변화는 동일한 압력조건에서 통과한 유량의 질량변화를 정밀 전자저울(Mettler Toledo balance, PB4002-S)로 측정하였으며 컴퓨터와 연결하여 실시간으로 그 변화량을 계측하였다.

**3. 실험결과 및 고찰**

**3.1. 오염된 막의 초음파 세정효과**

Fig. 2는 침출수 처리장에서 사용한 오염된 MF막에 초음파를 조사할 경우 부착물의 누적탈착량을 보여주고 있다. 즉, 서로 다른 4가지 조건(35 kHz-600 W, 120 kHz-500 W, 120 kHz-350 W, 120 kHz-200 W)에서 막의 오염물질 탈착 실험을 수행한 결과 35 kHz-600 W가 가장 효과적(가장 많은 탈착량)이었으며, 이러한 결과는 액상의 초음파장(ultrasonic field)에서 낮은 주파수와 높은 초음파 강도에서 세정효과가 높다는 초음파 이론과 일치하는 결과이다. 또한 주파수 120 kHz에서 200 W와 350 W사이에서의 탈착량은 큰 차이를 보이지 않았으며, 높은 주파수(120 kHz)일 경우 초음파의 세기를 크게 하여야 오염물질의 탈착효과가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 주파수가 높아질수록 초음파의 단위에너지가 작아지는 특성을 갖기 때문이다.

Fig. 3은 오염된 MF막을 초음파 조사에 의해 세정한 전후의 표면상태를 보여주는 것으로 오염된 막의 표면은 고형물질로 세공뿐만 아니라 표면의 대부분이 오염된 상태를 볼 수 있다. 그러나 초음파 세정 후에는 막 표면에 있던 고형물이 대부분 제거되고 막의 미세 세공을 폐쇄시켰던 부착 고형물질도 상당부분 제거된 것을 볼 수 있다. 즉 오염된 막의 초음파에 의한 세정효과가 큰 것을 확인 할 수 있었으며, 세정

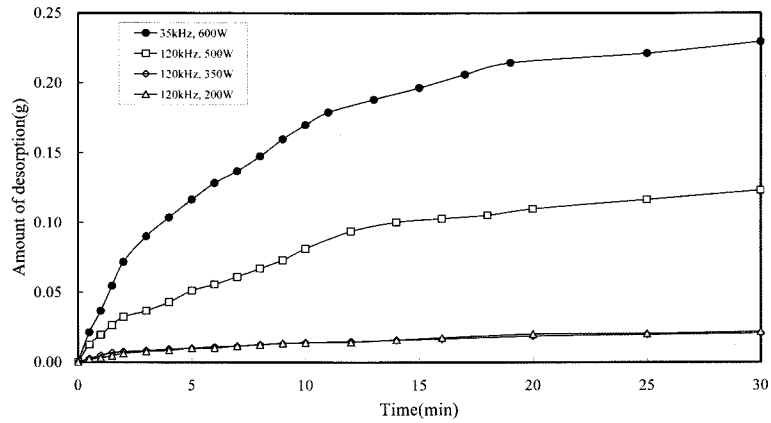


Fig. 2. Amount of contaminant desorption from fouled membrane with ultrasonic conditions.

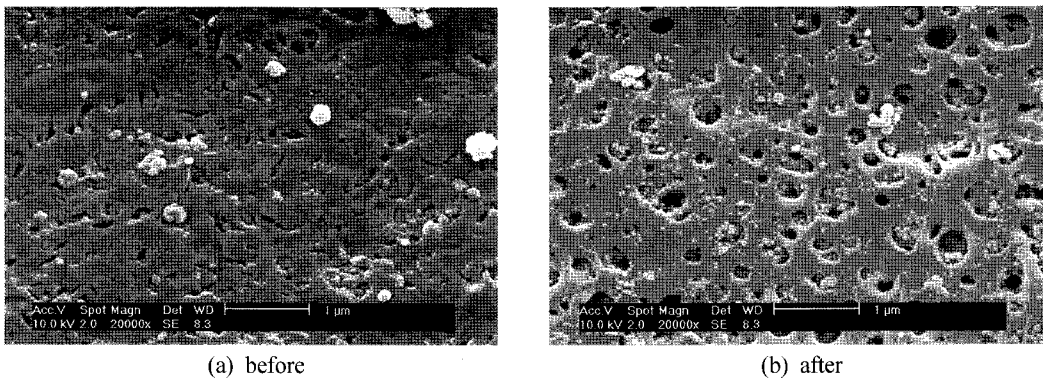


Fig. 3. SEM Photograph at surface of fouled MF membrane before and after ultrasonic irradiation at 35 kHz and 600 W.

효과와 투과속도의 변화에 관한 정량적인 실험결과는 다음 절에 기술하였다.

### 3.2. 초음파 조사에 의한 막의 물리적인 특성 변화

초음파 조사에 의한 막의 물리적인 영향을 평가하기 위하여 실험용 관형 UF막에 순수를 연속적으로 투과시키면서 초음파를 조사하여 투과속도에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 4는 분획분자량(MWCO) 10,000의 관형 UF막을 사용하여

초음파를 조사하지 않은 상태에서 압력의 변화에 따른 투과속도의 변화와 40 kHz 주파수와 250 W 세기의 초음파를 조사하였을 경우 투과속도의 변화를 나타낸 것이다.

일정한 압력 범위에서 막을 통과하는 순수는 초음파에 대한 영향(투과속도의 향상)을 받지 않고 다만 압력에 따라 그 투과속도가 비례하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 평막 (plate membrane)을 이용하여 실험한 Kobayashi 등의 결과와 일치하는 것으로서, 막의 형태에 관계없이 순수의 경우에

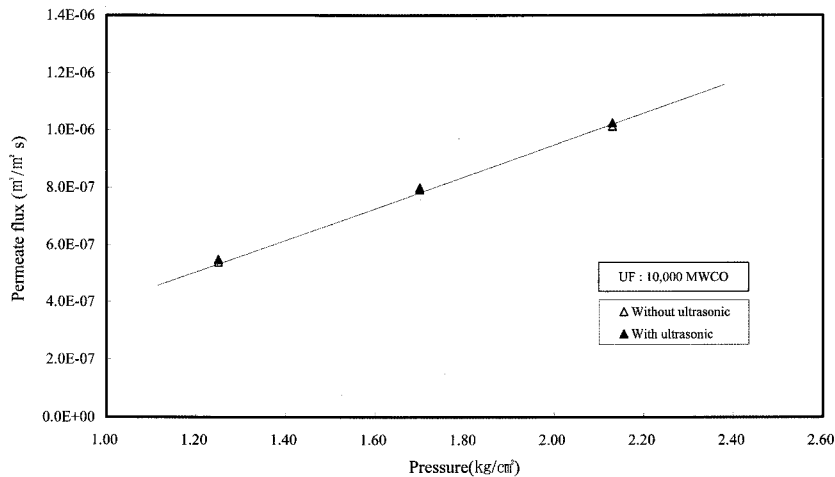


Fig. 4. The permeate flux of pure water by UF membrane with/without ultrasonic irradiation (ultrasonic frequency and intensity were 40 kHz and 250 W, respectively).

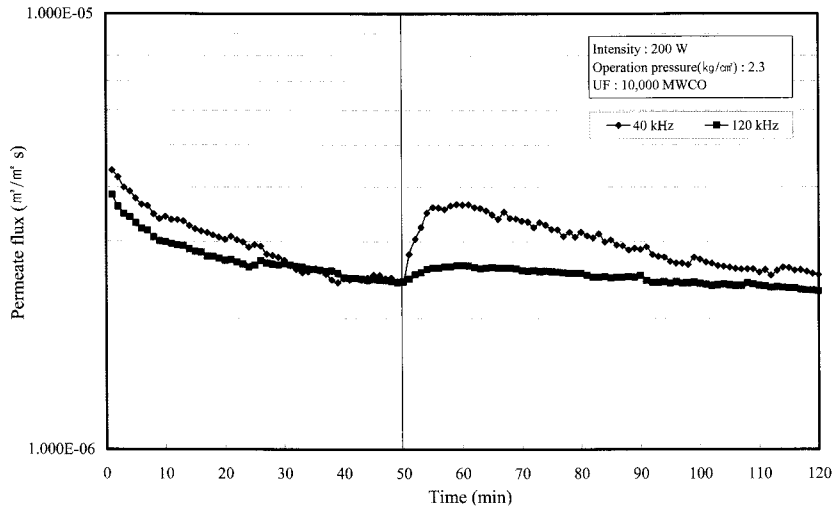
는 초음파의 영향을 받지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 초음파를 조사하는 동안 막의 연속적인 운전시간이 120 min이었음에도 불구하고 막 세공의 크기변화나 막의 파괴 현상 등의 물리적인 변화에 의한 투과속도의 변화는 관찰되지 않아 초음파에 대한 안정성이 존재하는 것을 알 수 있었다.

**3.3. 초음파의 주파수에 따른 영향**

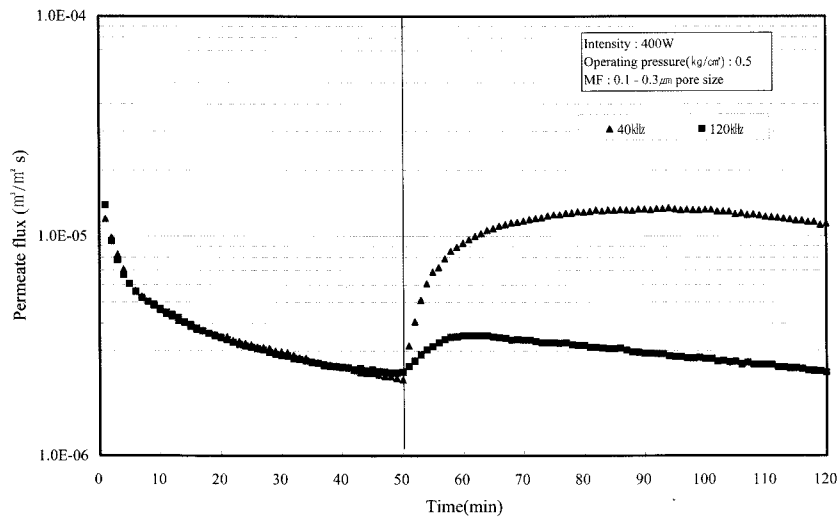
초음파의 주파수를 40 kHz와 120 kHz로 변화시키면서 막의 투과속도 변화와 개선에 관한 실험을 실시하였다. UF막과 MF막을 사용하여 50 min 동안 1차 처리 침출수를 막에 통과시키고, 연속적인 흐름(flux)이 존재하는 상태에서 오염된 막에 서로 다른 주파수의 초음파를 조사하여 그 효과를 관찰하였으며, Fig. 5와 6은 주파수에 따른 막의 막힘 현상 개선에 따른 투과속도 변화를 보여주고 있다. 초음파 조사에서 막

의 투과속도 개선을 평가하기 위해서 투과속도의 회복율과 투과속도의 상승률을 각각  $\frac{J_i}{J_w}$  과  $\frac{J_i - J_o}{J_o}$  로 정의하여 산정하였다. 여기서  $J_w$ 는 초기 순수의 투과속도를 나타내며,  $J_i$ 는 초음파 조사 후 각 시간 i에서의 투과속도를 나타내고,  $J_o$ 는 초음파 조사 직전의 오염된 상태의 투과속도를 나타낸다.

Fig. 5에서 10,000 MWCO의 UF막의 경우 낮은 주파수에서 좀 더 높은 투과속도의 상승을 보여주었으나, 지속적으로 운전할 경우 초음파 조사 후 50 min이 경과되면 재막힘 현상이 일어나며 주파수의 차이에 따라 투과속도가 다시 감소되는 현상은 낮은 주파수에 크게 나타났다. 10,000 MWCO의 UF막에서 최대 투과속도 상승률은 40 kHz의 경우 약 50%이었고 순수의 투과속도에 대한 66%의 최대 투과속도 회복율이 나타났으나, 120 kHz의 경우는 불과 상승률과 회복율이 10%와 45% 내외로 비교적 작게 나타났다.



**Fig. 5.** Temporal variation of permeate flux before and after irradiation of ultrasound with frequency (operation pressure: 2.3 kg/cm<sup>2</sup>, ultrasonic intensity: 200 W, UF membrane of 10,000 MWCO).



**Fig. 6.** Temporal variation of permeate flux before and after irradiation of ultrasound with frequency (operation pressure: 0.5 kg/cm<sup>2</sup>, ultrasonic intensity: 400 W, MF membrane of 0.1-0.3 μm pore size).

반면에 Fig. 6에 나타난 MF의 경우 400 W의 초음파 세기에서 120 kHz에서는 50%미만의 투과속도의 상승률을 나타낸 반면 40 kHz의 경우 500%가까운 투과속도의 상승률을 나타냄으로서 주파수에 의한 세정능력과 막의 투과속도 향상에 미치는 영향력이 큰 것을 확인할 수 있었다. 특히 MF막에서 주파수의 차이에 따른 투과속도의 차이가 UF막에 비하여 훨씬 더 크게 나타났고, 운전 조건 중 낮은 주파수로 운전할 경우 UF막 보다 상당히 높은 투과속도의 상승효과를 나타내었다. 또한 초음파의 주파수가 높아지면 투과속도의 상승에 관한 기울기 값(투과속도의 상승속도를 표현한 것으로 상승구간에서 최대 기울기 값을 의미함)이 작아져 막의 세정효과가 느리게 나타났으며, 40 kHz에서는 최대 투과속도 상승률이 조사 후 6~7 min에 나타난 반면 120 kHz에서는 10 min 이후에 나타났다. 즉 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 40 kHz와 120 kHz에서 초기 투과속도의 상승속도가 각각  $0.245 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 와  $0.043 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 으로 낮은 주파수에서 막의 세정이 5.7배 정도 빠르게 진행되었고, MF막의 40 kHz에서 초기 투과속도의 상승속도가  $0.943 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 으로 120 kHz보다 역시 5.6배 정도 빠른 값을 보였다.

이러한 초음파 세정력의 차이는 Rayleigh-Plesset Theory<sup>13,14)</sup>에 의해 주파수와 발생하는 기포 크기와의 반비례 관계와, 각 기포가 폭발할 때의 보유에너지와 기포의 크기와의 비례적 관계에 기인한다. 따라서 기포 입자 당 폭발에너지는 낮은 주파수에서 높게 나타나므로 오염된 막의 세척 등에는 낮은 에너지를 갖는 작은 기포입자를 발생시키는 높은 주파수의 초음파 보다 낮은 주파수가 더 효과적이다. 그러나 높은 주파수의 경우 발생하는 기포의 크기가 작아지므로 막의 내부공극 등에서 생긴 내부 오염을 제거하는데 좀더 효율적일 수 있다. 이러한 결과는 초음파 주파수에 따른 세정효과를 분석한 Kobayashi와 Chai 등<sup>3~5)</sup>의 실험에서도 일부 검증된 바 있다. 결과적으로 실제 공정에서 주파수를 낮추어 세정효과

를 높이고 막의 투과속도를 향상 시킬 수 있으나 막의 선택과 적절하지 못한 주파수 선정으로 인하여 막이 파괴될 수 있으므로 사전에 주파수 및 세기의 검증으로 막의 손상에 대한 문제를 해결해야 한다.

### 3.4. 초음파 세기에 따른 영향

Fig. 7과 8, 9는 초음파의 세기에 따른 막의 막힘현상 개선에 의한 투과속도 변화를 나타낸 것으로 200~500 W사이에서 서로 다른 세기의 초음파를 조사하면서 투과속도의 변화를 측정하였다. 초음파세기를 200, 400, 500 W로 변화시키면서 120 kHz 주파수에서 10,000 MWCO의 UF막에 초음파를 조사한 결과(Fig. 7) 500 W의 초음파 세기에서 약 40%의 최대 투과속도 상승률을 보여주었으나, 초음파 세기가 약한 경우(120 kHz-200 W)에는 최대 투과속도 상승률이 10% 정도에 불과하였다. 또한 초음파를 조사한 초기에 투과속도의 상승속도(투과속도 곡선의 기울기)는 200과 500 W에서 각각  $0.285 \times 10^{-7}$ 과  $0.675 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 으로 초음파의 세기를 2.5배 증가시켰을 때 초기에 투과속도의 상승속도가 2.4배 정도 빨랐다. 최대로 향상된 투과속도가 나타나는 조사 시간도 200 W의 경우 8 min에서 나타났으나 500 W의 경우에는 15 min에서 나타났다. 즉 초음파 세기가 증가하면 투과속도 상승률이 높아지고 재막힘 현상도 억제되어 투과속도의 개선이 지속적으로 일어나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에 나타난 바와 같이 100,000 MWCO의 UF막을 이용한 실험결과에서는 400 W와 500 W의 초음파 강도를 조사한 경우 서로 유사하게 투과속도가 상승하였으며 재막힘 현상도 발생했다. 그러나 200 W의 초음파 조사시 10,000 MWCO의 UF막과는 달리 투과속도의 개선효과가 거의 없었다.

Fig. 9에 나타난 40 kHz 주파수에서 MF막의 결과를 살펴 보면, UF에서의 마찬가지로 200 W의 초음파 세기에서 보다 400 W에서 더 높은 투과속도의 상승효과를 보여주었으나

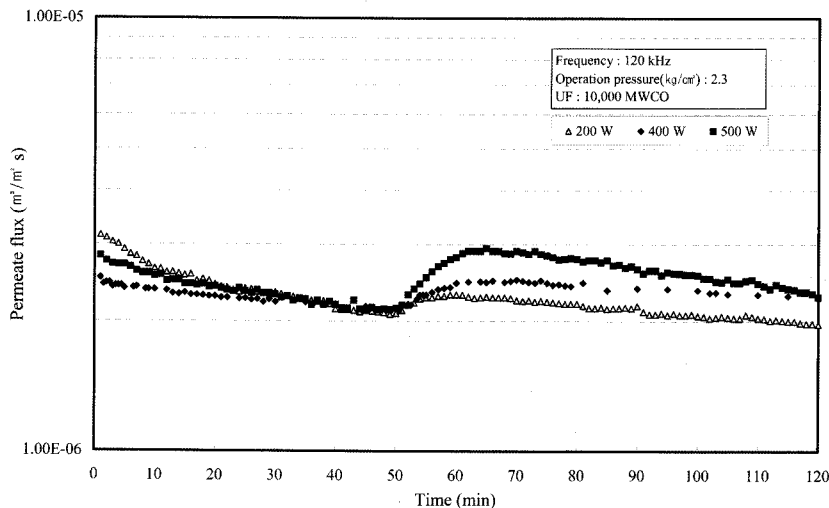


Fig. 7. Temporal variation of permeate flux before and after irradiation of ultrasound with intensity(operation pressure: 2.3 kg/cm<sup>2</sup>, ultrasonic frequency: 120 kHz, UF membrane of 10,000 MWCO).

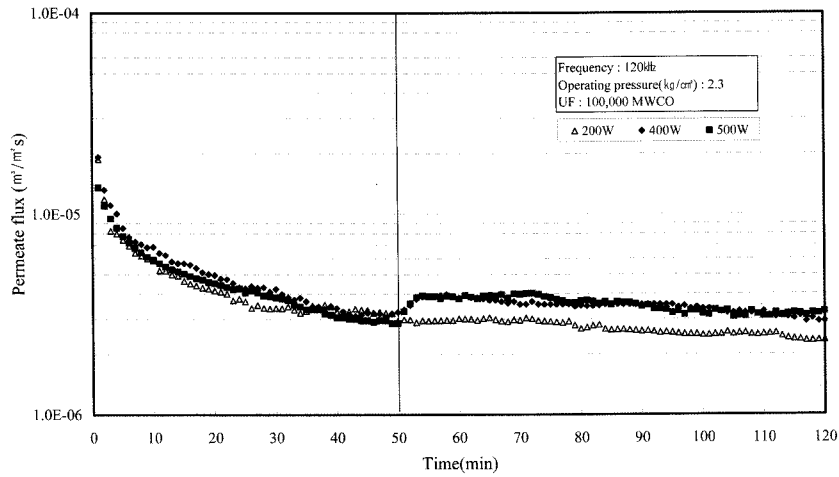


Fig. 8. Temporal variation of permeate flux before and after irradiation of ultrasound with intensity (operation pressure: 2.3 kg/cm<sup>2</sup>, ultrasonic frequency: 120 kHz, UF membrane of 100,000 MWCO).

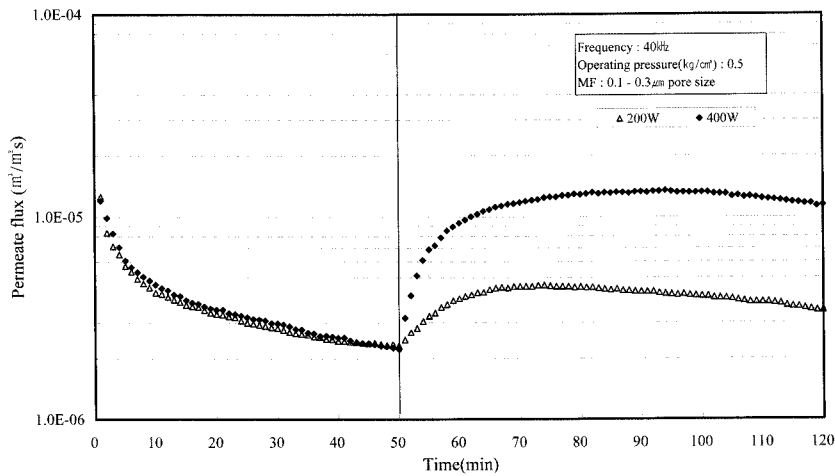


Fig. 9. Temporal variation of permeate flux before and after irradiation of ultrasound with intensity (operation pressure: 0.5 kg/cm<sup>2</sup>, ultrasonic frequency: 40 kHz, MF membrane of 0.1-0.3 µm pore size).

UF와는 달리 200W에서도 투과속도가 크게 향상되었다. 즉, 200 W에서는 최대 96% 정도의 투과속도의 상승률을 보여 준 것에 비해서 400 W의 높은 초음파 세기에서는 최대 상승률이 500%로 나타나 상당히 높은 투과속도의 개선효과를 나타내었다. 또한 투과속도의 상승속도 값도 400 W에서는  $0.934 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 로 나타나 200 W의  $0.181 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 보다 5.2배 증가한 것으로 나타났다. 또한 재막힘 현상도 높은 초음파의 세기에서 줄어들어 초음파에 의한 투과속도 상승효과와 막의 재막힘 현상도 개선되는 것을 알 수 있었다. Fig. 8에 표현하지 않은 120 kHz의 경우 200 W의 초음파 세기에서는 투과속도의 상승은 없었으나, 400 W에서는 약 55%까지의 투과속도의 상승을 보여주었다.

위의 결과들을 종합하여 볼 때 정량적인 차이는 있으나 전체적으로 높은 세기의 초음파를 조사할 경우 투과속도 상승률이 증가하고 투과속도가 개선되는 효과를 확인할 수 있었으며, 같은 초음파 세기에서는 낮은 주파수 그리고 투과속도가 큰 MF계열에서 더 높은 효과를 확인하였다. 즉 동일한

조건에서 초음파 강도가 증가하면 일정 공간에서 더 많은 에너지가 발생되어 오염물질(fouling material)에 전달되는 에너지가 많아 더 높은 세정력이 발생되기 때문이다.

### 3.5. 막의 운전압력에 따른 영향

투과속도에 대한 막의 운전압력은 순수의 경우 운전압력에 비례적인 관계에 있으며, 앞의 3.1절에서 보았듯이 초음파를 가하더라도 막의 투과속도에는 변화가 없다. Fig. 9와 10은 동일한 운전조건, 즉 주파수, 초음파 세기, 막의 종류(세공크기)가 같을 때 운전압력에 따른 투과속도 변화를 나타낸 것으로서 본 연구에서 수행한 압력범위(중공사형 막 : 0.1 kg/cm<sup>2</sup>~0.5 kg/cm<sup>2</sup>, 관형 막 : 1.0 kg/cm<sup>2</sup>~ 2.3 kg/cm<sup>2</sup>)에서 초음파를 조사하는 경우 운전압력에 따른 투과속도의 증가와 재막힘 현상에 의한 투과속도의 감소 경향이 유사하게 나타났다. 그러나 운전압력에 따른 투과속도의 최대 상승률과 그 상승률이 나타나는 시간은 다르게 나타났다. 즉 10,000 MWCO의 경우(Fig. 10) 1.0 kg/cm<sup>2</sup>일 때 최대 투과속도 상

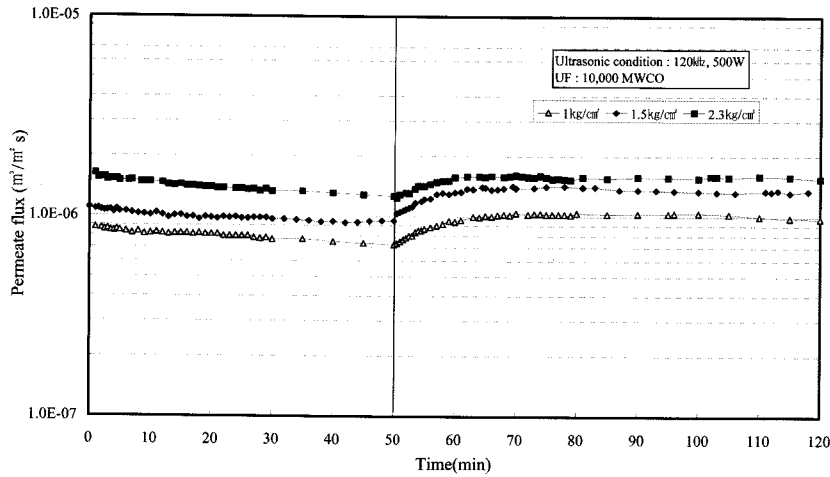


Fig. 10. Temporal variation of permeate flux before and after irradiation of ultrasound with operation pressure(ultrasonic frequency: 120 kHz, ultrasonic intensity: 500 W, UF membrane of 10,000 MWCO).

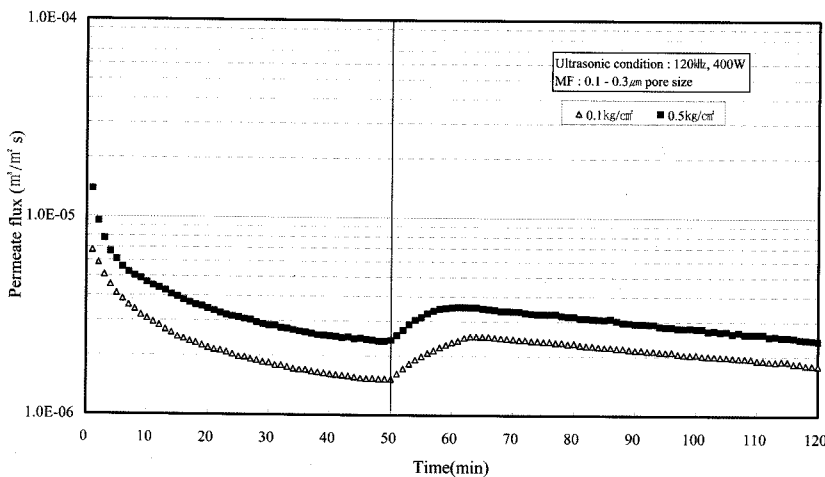


Fig. 11. Temporal variation of permeate flux before and after irradiation of ultrasound with operation pressure(ultrasonic frequency: 120 kHz, ultrasonic intensity: 400 W, MF membrane of 0.1-0.3 µm pore size).

승률이 발생하는 시간은 초음파 조사 후 21 min이었으나, 2.3 kg/cm<sup>2</sup>에서는 13 min이후에 발생되어 세정작용이 빠르게 나타나지만, 투과속도의 최대 상승률은 운전압력 1.0과 2.3 kg/cm<sup>2</sup>에서 각각 45와 30%로 투과속도의 개선효과는 운전압력이 낮은 경우에서 높은 것으로 나타났다. 또한 운전압력 범위에서 초음파 조사 후 투과속도의 상승속도는  $0.285 \sim 0.357 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 의 범위에 존재하였다. 결과적으로 운전압력이 증가하면 최대 투과속도 상승률은 줄어들지만 최대 상승률이 나타나는 시간이 단축 된다. 즉 낮은 압력에서 운전되는 경우 투과속도의 개선은 효과적이나 세정에 소요되는 시간은 다소 길어지게 될을 알 수 있으며 이러한 현상은 MF에서도 유사하게 나타났다(Fig. 11).

운전압력이 높은 상태에서 운전되는 막 분리 공정에서는 초음파의 조사로 막의 표면에서 탈착된 오염물질들이 막에서 이탈되는 것이 유체역학적인 상태로 억제되고 있기 때문에 최대 상승률이 증가하지 않게 되고, 특히 투과속도가 작은 UF 막에서는 초음파를 조사하는 동안 막의 재막힘 현상도 높은 운전압력에서 보다 빠르게 나타나는 것을 알 수 있었다.

### 3.6. 막의 세공크기에 따른 초음파의 영향

분획분자량(MWCO) 10,000과 100,000의 UF막을 사용하여 막의 종류에 따른 투과속도를 단순히 비교할 경우 두 가지 막 중 상대적으로 배재율이 작게 나타나는 MWCO가 큰 막에서 투과속도가 높게 나타났다. 즉 Fig. 12에서 볼 수 있듯이 초음파 조사 없이 50 min간 1차 처리된 침출수를 투과시켰을 때 10,000 MWCO의 경우 막힘현상에 의해 느린 속도로 투과속도가 감소되고, 100,000 MWCO의 경우 10,000 MWCO의 막보다 투과속도의 감소가 크게 일어났다.

그러나 초음파 조사 직후 초기 투과속도의 상승속도는 막의 공극 크기가 큰 100,000 MWCO에서  $0.183 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 을 나타낸 반면에 공극의 크기가 작은 10,000 MWCO의 UF막에서  $0.285 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ 을 나타내 공극이 큰 UF막에서 6.4배 빠르게 나타났다. 또한 10,000 MWCO의 최대 투과속도 상승률이 나타나는 시간도 초음파 조사 후 21 min으로 100,000 MWCO에 비해 2배 정도 지연되어 나타났다. 즉 막의 분리작용은 막의 표면과 내부공극에서 일어나므로 MWCO가 작아지게 되면 공극내부의 부착물질의 탈착이 어려워져



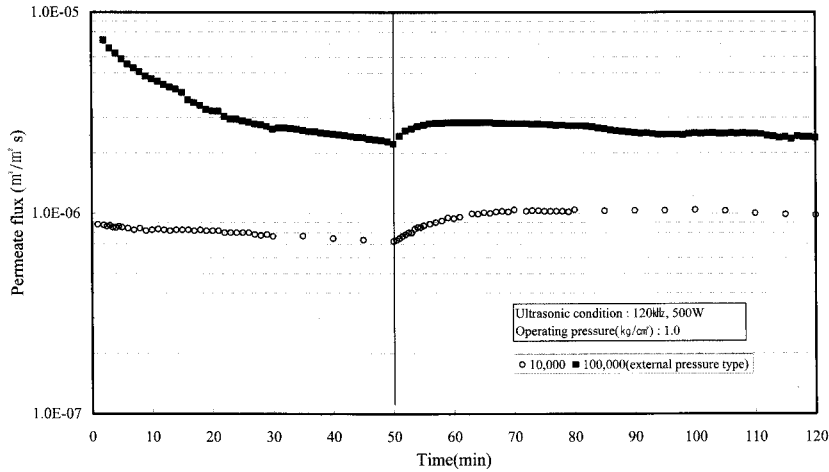


Fig. 12. Temporal variation of permeate flux before and after irradiation of ultrasound with pore size of membrane(operation pressure : 1.0 kg/cm<sup>2</sup>, ultrasonic frequency: 120 kHz, ultrasound intensity: 500 W).

초음파에 의한 막힘현상의 개선이 느리게 나타난다. 따라서 초음파의 조사시간이 많이 필요하게 되며 최대 상승률이 나타난 이후 재막힘 현상도 억제되는 효과가 존재하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

1) 실제 침출수 처리장에서 오염된 막의 시료 일부를 채취한 후 초음파를 조사하여 오염물질의 탈착에 관한 영향분석을 통하여 낮은 주파수(kHz)와 높은 강도(W)에서 뛰어난 오염물의 제거 효과가 있으며, 막의 표면 뿐 만 아니라 내부 공극에서도 부착물질이 제거되는 것을 확인하였다.

2) 순수 막 투과과정에 초음파를 조사하여도 투과속도가 변하지 않는 것으로부터 초음파 조사에 의해 증공사형 막이나 관형 막에서 물리적인 변화가 일어나지 않는다는 것을 알 수 있었다.

3) 초음파의 주파수 크기와 막의 투과속도의 개선 효과는 반비례관계이며, 특히 MF막의 경우 120 kHz에서는 투과속도의 최대 상승률이 50% 미만이었으나 40 kHz일 때에는 500% 정도의 높은 투과속도의 상승률을 보여주었다. UF막의 경우 MF막처럼 큰 폭의 상승효과는 없었으나 낮은 주파수(40 kHz)에서 66%의 최대 투과속도 상승률을 보여주었다.

4) 초음파의 조사세기를 증가시킬 경우 UF막의 경우 조사 직후의 투과속도의 상승속도는 200 W보다 500 W에서 2.4배 증가하였고, 투과속도의 개선이 일어나는 지속적인 상승 시간도 2.2배 이상 증가하였다. MF막의 경우 UF막 보다 더 높은 개선효과를 보이며, 투과속도의 상승속도는 5.2배 이상의 높은 값을 보였다. 즉, 높은 세기의 초음파를 조사할 경우 초기 투과속도의 상승속도, 최대 투과속도 상승률과 지속 시간이 향상되어 더 큰 막투과 개선효과가 나타났다.

5) 막의 운전압력 범위(증공사형 막 : 0.1 kg/cm<sup>2</sup>~0.5 kg/cm<sup>2</sup>, 관형 막 : 1.0 kg/cm<sup>2</sup>~2.3 kg/cm<sup>2</sup>)에서는 초음파를 조사하는 경우 운전압력에 따른 투과속도의 증가와 재막힘 현상에 의한 투과속도의 감소 경향이 유사하게 나타났으나, 운

전압력이 높아지면 최대 투과속도의 상승률이 감소하는 동시에 최대 투과속도의 상승률이 나타나는 시간도 연장되는 현상이 발생되어 낮은 압력에서 운전되는 막에서 개선효과가 높은 것을 알 수 있다.

6) UF막에서 분획분자량이 큰 경우(막의 공극이 큰 것) 초음파 조사에 의해 초기 투과속도의 상승속도가 상대적으로 커지고 최대 상승률도 빠르게 나타나나 재막힘 현상도 빠르게 나타났다. 반면에 분획분자량이 작은 경우에는 투과속도의 상승이 느리게 일어나는 반면에 재막힘 현상이 상당히 지연되어 투과속도의 개선이 상당기간 유지되었다.

결론적으로 동일한 조건에서 초음파를 이용하여 막을 세정하는 경우 투과속도 개선 효과는 초음파의 조사강도에 비례적이나 주파수에 반비례적이며 막의 운전압력이 높으면 세정 효과가 지연되어 투과속도의 개선효과가 감소한다. 또한 순수 투과속도가 높은 막에서 초음파 조사가 더 효과적이다. 따라서 효율적인 투과속도 개선방법으로 초음파를 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 2002년도 경북지역환경기술개발센터의 환경기술 연구개발사업(과제번호02-3-50-51-14)의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Mason, T. J. and Tiehm, A., "Ultrasound In Environmental Protection," Advances In Sonochemistry, 6, pp. 273 (2001).
2. Margulis, M. A., "Sonochemistry and Cavitation," Gordon and Breach Publishers, pp. 543(1993).
3. Chai, X., Kobayashi, T., and Fujii, N., "Ultrasound

- effect on cross-flow filtration of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes," *J. of Membrane Science*, **148**, 129~135(1998).
4. Xijun Chai, Takaomi Kobayashi, Nobuyuki Fujii, "Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment," *Separation and Purification Technology*, **15**, 139~146(1999).
  5. Kobayashi, T., Chai, X., Fujii, N., "Ultrasound enhanced cross-flow membrane filtration," *Separation and Purification Technology*, **17**, 31~40(1999).
  6. Tarleton, E. S. and Wakeman, R. J., "Microfiltration enhancement by electrical and ultrasonic force fields," Proceedings of the filtration society, filtration & separation, May/June, pp. 192~195(1989).
  7. Tarleton, E. S., Wakeman, R. J., "Electro-Acoustic Cross-flow Microfiltration," Filtration & Separation, Proceedings of the filtration society, Sep/Oct, pp. 425~432(1992).
  8. Masselin, I., Chasseray, X., Durand-Bourlier, L., Laine, J-M., Syzaret, P. Y., Lemordant, D., "Effect of sonication on polymeric membranes," *J. of Membrane Science*, **181**, 213~220(2001).
  9. Lozier, J. C. and Sierka, R. A., "Using ozone and ultrasound to reduce RO membrane fouling," *AWWA*, **78**(8), 60~65(1985).
  10. Fairbanks, H. V. and Otsuka, T., "Filtration aided by ultrasound," *Proc. West. Pharmacol. Soc.*, **20**, pp. 227~231(1977).
  11. Sanderson, R., Li, J., Koen, L. J., Lorenzen, L., "Ultrasonic time-domain reflectometry as a non-destructive instrumental visualization technique to monitor inorganic fouling and cleaning on reverse osmosis membranes," *J. Membrane Science*, **5304**, 1~13(2002).
  12. 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).
  13. 김시준, 이병현, "침적형막분리 활성슬러지공법을 이용한 폐수처리," *한국폐기물학회지*, **15**(2), 123~130(1998).
  14. 김시준, 이병현, 김정숙, "침출수처리에 있어서 막분리법의 적용가능성," *한국물환경학회지*, **15**(4), 535~541(1999).