

가시광선 조사에 의한 이미지 추출법을 이용한 막 오염 모니터링 연구

박 아 름 이^{*,**} · 서 미 래^{*} · 남 승 은^{*} · 김 범 식^{*} · 박 호 범^{**} · 김 인 철^{*} · 박 유 인^{*,†}

*한국화학연구원 환경자원연구센터, **한양대학교 에너지공학과
(2011년 5월 21일 접수, 2011년 6월 21일 수정, 2011년 6월 21일 채택)

Study for Membrane Fouling Monitoring Using Image Extraction by Visible Light Irradiation

Ahrumi Park^{*,**}, Mirae Seo^{*}, Seung Eun Nam^{*}, Beom Sik Kim^{*}, Ho Bum Park^{**}, In Chul Kim^{*}, and You In Park^{*,†}

*Environment & Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Energy Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received May 21, 2011, Revised June 21, 2011, Accepted June 21, 2011)

요 약: 분리막을 이용한 수처리 공정에서 유입 수에 함유된 부유물질이나 기타 오염물질이 막 표면 또는 내부에 축적·흡착 등의 막 오염현상으로 인해 막 성능 감소와 함께 막 분리 공정에 큰 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 막 표면에서의 막 오염현상을 실시간으로 모니터링할 수 있는 기술을 연구하였다. 투명한 오염물질에 의한 분리막 표면 오염을 측정하기 위해 막 표면에 360 nm 파장의 가시광선을 조사하여 이미지를 R, G, B 값으로 추출하여 막의 오염현상을 실시간으로 모니터링하였다. 추출된 이미지 중 400~499 nm 파장영역인 B 값이 가장 강도가 강하게 나타났다. 막 오염정도의 변화를 이미지의 강도 차이로 관찰함으로써 실시간 분석이 가능함을 확인하였다.

Abstract: Membrane fouling is formed due to pore blocking and cake formation by suspended material or contaminant in the membrane boundary layer. Membrane fouling is main obstacle for the wider application of industrial water treatment. The objective of this paper is to study the direct monitoring technique for the measuring the membrane fouling in real time. We investigated the extracted image of R, G, and B by visible light irradiation of 360 nm wavelength to measure the membrane fouling in real time by transparent foulant. The intensity of B of 400~499 nm wavelength range was stronger than that of R and G. The fluorescence image extraction analysis appeared to be a very attractive technique for monitoring the membrane fouling in real time.

Keywords: membrane fouling monitoring, water treatment membrane, fluorescence image extraction analysis, transparent foulant

1. 서 론

물 부족 현상이 심화되고 수질에 대한 규제가 점차 강화됨에 따라 분리막을 이용한 수처리 기술 및 분리막의 공정 적용이 점차 증가하고 있다[1]. 분리막을 이용한 수처리 공정은 정수 및 폐수처리공정을 비롯하여 해수담수공정 등 매우 다양한 분야에서 광범위하게 활용되어지고 있으며 이와 함께 분리효율 향상을 위한 분리

막 연구와 시스템 운전의 간소화 등 분리막 공정의 경제성을 확보하여 보다 효율적으로 활용하고자 하는 연구들이 수행되어지고 있다. 현재 수처리용 분리막에 있어 막 성능에 가장 큰 영향을 미치는 요소들로는 막 오염 현상에 의한 성능 저하를 들 수 있으며 이러한 현상을 방지 또는 최소화하기 위한 연구로 분리막 소재 또는 막 표면 개질 등과 같은 연구들이 다양하게 수행되어지고 있다. 이와 함께 분리막을 이용한 수처리 공정에서 운전조건, 세정주기 및 모듈 교체 시기 등 분리막 공정의 경제성과 직접적인 연관성을 갖는 주요한 요소

[†]주저자(e-mail: yipark@kRICT.re.kr)

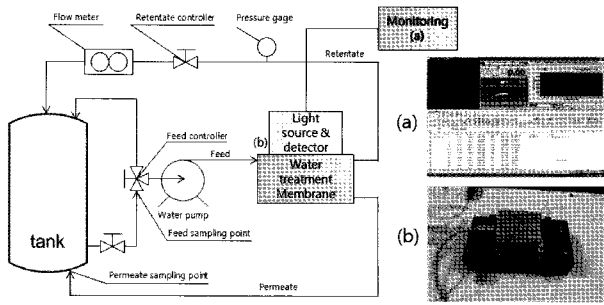


Fig. 1. Experimental apparatus of image extraction analyzer.

중 하나로는 막 오염현상 관측이라 할 수 있다. 현재 수처리 분리막 공정 운영에 있어 이와 같은 막 오염현상 관측방법으로는 장시간 운전을 통한 투수량 또는 압력 변화 측정과 같은 간접적인 방법으로 이는 분리막 공정의 경제성 등에 악영향을 미치는 큰 문제점으로 지적되어지고 있다. 분리막 공정에서 막 오염현상은 유입수에 함유된 부유물질이나 기타 오염물질이 막 표면 또는 내부에 흡착·적층되어 일종의 케이크층(cake layer)을 형성함으로써 분리막의 투과도 감소와 그에 따른 물리·화학적 막 세정과 막 수명 감소 등 분리막 공정의 경제성을 약화시키는 가장 주요 요소라 할 수 있다[2-5]. 현재 막 오염현상을 최소화하기 위한 공정상 운전방법으로는 유입수를 전처리하는 방법, 임계플럭스 (critical flux)에서 운전하는 방법, 공기를 주입하여 막 오염을 제어하는 방법 등이 활용되어지고 있다[1]. 현재 막 오염을 측정하기 위한 기술로는 막의 전하, 친/소수성, 공극의 크기, 공극도, 거칠기 등의 특성에 관한 연구들이 수행되어지고 있으며 크게 막의 표면 특성을 규명하는 기술과 막의 내부의 특성을 규명하는 기술로 나눌 수 있다[6,7]. 그러나 막 표면과 막 내부를 규명하는 두 가지 방법 모두 이미 사용되어진 분리막을 탈착·분해, 절단하여 막의 특성을 관찰해야 하므로 효율적인 방법이라 할 수 없다. 따라서 막 오염 현상이 심화되기 전에 이를 제어하고 실시간으로 막 표면의 농도분극과 막 오염을 모니터링할 수 있는 새로운 기술개발이 요구되고 있다[1,8-11].

본 연구에서는 형광 이미지(image) 분석법을 이용하여 막 표면에 가시광선을 조사하고 분리막의 표면 오염이 진행됨에 따라 변화하는 이미지를 추출하여 투명한 오염 물질에 의한 분리막 표면 오염을 실시간으로 측정하기 위해 모니터링하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

고분자로는 Polyvinylidene fluoride (PVDF)를 Solvay사에서 구입하여 사용하였으며 기공형성제로 사용한 Polyethylene glycol (PEG) 600과 용매로 사용한 N,N-dimethyl-acetamide (DMAc) 및 ethanol은 각각 시약급으로 Junsei chemical사에서 구입하여 사용하였다. 이와 함께 오염물질로는 Polyethyleneoxide (PEO, Mw : 100,000)와 Polyvinylpyrrolidone (PVP, Mw : 1,000,000)를 시약급으로 각각 Sigma aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 또한 분리막 제조시 사용한 비용매로는 초순수를 사용하였다.

2.2. 분리막 제조

기공형성제로 사용한 5wt%의 PEG600를 용매인 DMAc와 혼합시킨 다음 18 wt%의 PVDF를 첨가하여 60°C에서 일정 시간동안 교반을 통해 고분자 용액을 제조하였으며 용액 내의 기포를 제거하기 위해 상온에서 12시간 동안 방치하였다. 이렇게 제조된 고분자 용액을 유리판에 고정시킨 부직포 위에 250 μm 두께로 조절된 도포기(doctor knife)를 이용하여 도포하고, 30°C의 응고조(coagulation bath)에 바로 침지시킨 후 24시간 동안 유지시켰다. 이 때 응고조의 비용매로는 초순수를 사용하였다. 제조된 막은 잔여 용매를 제거하기 위해 60°C의 증류수를 이용하여 약 6시간 동안 후 처리한 다음 ethanol/water (= 50/50 vol.%) 혼합 용액에 침지시켜 보관하였다.

2.3. SEM (Scanning Electron Microscopy) 분석

분리막 표면 오염현상을 알아보기 위해 오염물질별로 공급용액을 제조하여 실험 전, 후 막의 표면구조를 SEM (TESCAN/Vega II LSU)을 이용하여 오염되지 않은 막과 오염된 막 각각의 표면과 단면을 분석하였다.

2.4. 수투과도 및 막 표면 오염측정

Fig. 1은 분리막의 수투과도 측정 및 막 표면 오염분석을 위한 이미지 추출 분석 장치의 개략도이다. 평막용 셀은 전량여과(dead-end filtration) 방식 및 십자류여과(cross-flow filtration) 방식으로 투과실험을 수행할 수 있도록 제작하였으며 유효 막 면적은 46.35 cm²이다.

운전 시 분리막의 압밀화(compaction) 현상을 방지하

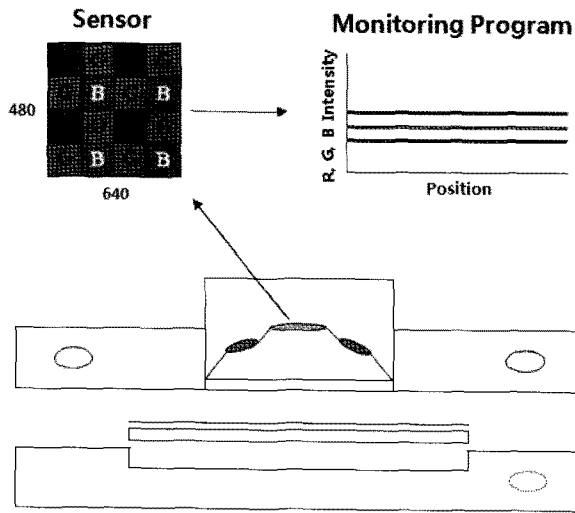


Fig. 2. Schematic illustration of image extraction analysis.

기 위해 먼저 증류수를 이용하여 30분간 2 bar에서 압밀화 과정을 걸친 다음 운전압을 1 bar로 고정시켜 증류수 또는 일정농도의 오염물질이 함유된 공급수를 이용하여 투과특성 및 오염현상을 관찰하였다. 이때 잔류부(retentate side)의 유속을 0~1 L/min 범위에서 변화시키면서 투과 실험을 수행하였다.

분리막 표면의 오염정도를 측정하기 위해 360 nm 파장의 광원을 막 표면에 조사하여 오염 물질에서 방출되는 형광 이미지(image)를 검출(scanning), 가시광선 영역인 R (Red Band, 600~699 nm), G (Green Band, 500~599 nm), B (Blue Band, 400~499 nm)로 추출하여 이미지를 분석하였다. 이미지는 Fig. 2와 같이 480 × 640 pixel의 크기로 일정 부분을 센서로 감지하여 막 오염의 정도를 실시간으로 모니터링하였다. 이 때 감도가 높게 나타나는 위치인 position 160~260의 이미지 강도의 면적으로 이미지를 분석하였다. 막 오염현상에 따른 투과도 변화와 이미지 변화를 분석하기 위해 운전시간에 따른 투수량과 이미지를 측정, 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 오염 전·후 분리막의 특성

Fig. 3은 PVDF 막과 오염물질이 함유된 공급수를 이용하여 투과실험 전·후의 PVDF막 표면과 단면의 SEM 분석 결과이다. SEM 결과에서 보는바와 같이 투과실험 후의 PVDF막의 경우에 막 표면에 오염물질 적

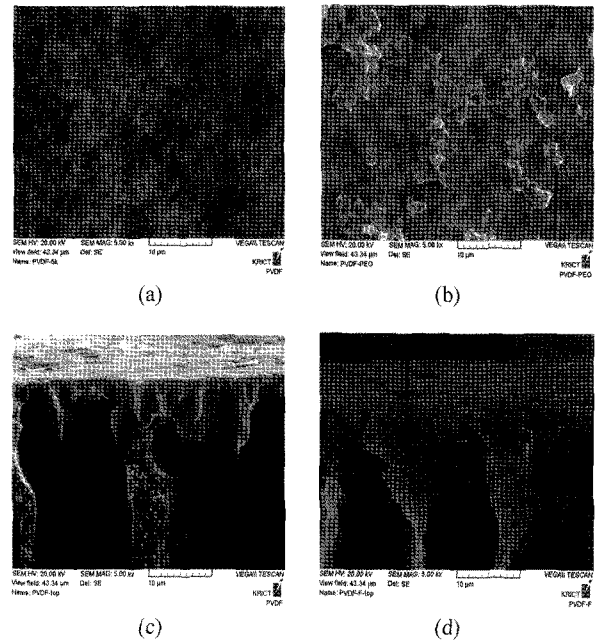


Fig. 3. SEM pictures of the surfaces (a, b) and the cross-sections (c, d) of PVDF membrane (a, c = virgin membrane, b, d = fouled membrane).

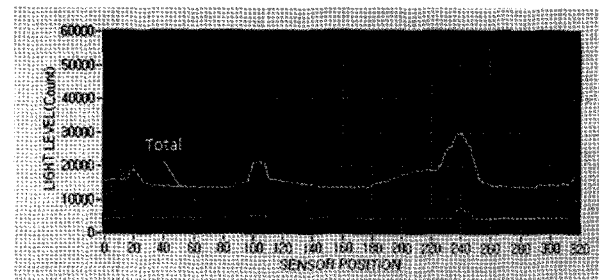


Fig. 4. Image sensitivity for fouled PVDF membrane.

층되어 있는 것을 쉽게 관측할 수 있다. 이와 같이 오염물질에 의해 분리막의 기공뿐만 아니라 막 표면에서 형성된 cake layer에 의해 막의 투과 특성 및 그에 따른 운전조건에 크게 영향을 미칠 것으로 사료된다. Fig. 3의 (c), (d)를 비교하였을 때, 막 오염이 진행되면서 막의 기공에 오염물질이 쌓여 오염현상으로 인해 막의 손상이 있음을 볼 수 있다.

광원에 노출된 오염물질은 Fig. 4에서 알 수 있듯이 파장이 다른 R, G, B값의 형광 이미지로 나타난다. 이때 나타는 강도로는 B > R > G 값으로 나타남으로써 사용된 오염물질원인 PEO는 360 nm의 파장의 광원을 받아 B의 파장 영역(400~499 nm)인 이미지가 가장 많

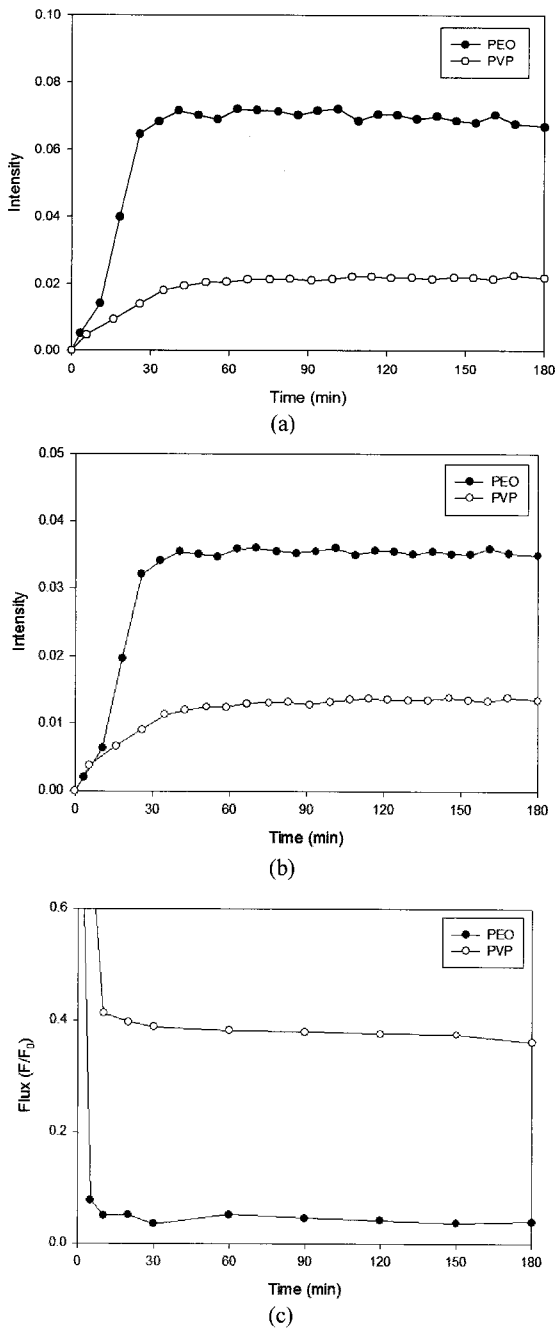


Fig. 5. Intensity for (a) B value, (b) Total value and (c) flux of the PVDF membrane for the foulants of PEO and PVP.

이 방출되었다.

3.2. 막의 오염현상 모니터링

오염 물질의 종류에 따른 분리막 오염의 특성을 알아보기 위해 PVDF막을 이용하여 이미지의 변화를 살펴

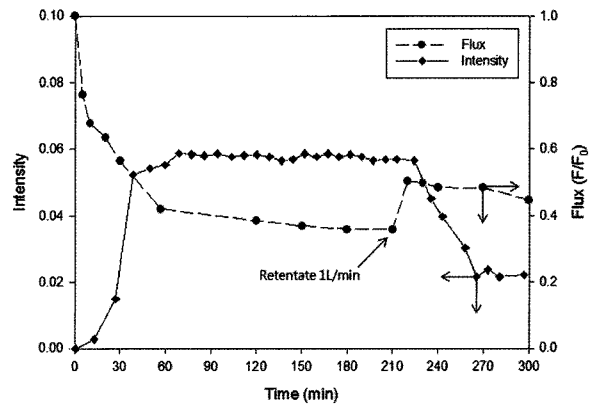


Fig. 6. Sensitivity test for the image extracting device at retentate flow rates from 0.4 L/min to 1 L/min.

보았다. PEO (Mw : 100,000) 1,000 ppm과 PVP (Mw : 1,000,000) 1,000 ppm 용액을 각각 오염 물질로 사용하였고, 막 오염 현상을 극대화하기 위해 retentate의 흐름이 없는 상태인 전량여과 방식으로 실험을 수행하였다.

Fig. 5의 (a)와 (b)에서의 Y축은 $intensity = \frac{i - i_0}{i_0}$ 로 표현하여 도시하였다. 이 때 i_0 는 초기의 intensity로 막

표면에 증류수가 투과되었을 때의 intensity의 값으로 계산하였다. 또한 Fig. 5의 (c)의 Y축의 Flux는 F/F_0 로 표현하였고, 이 때의 F_0 의 값도 초기의 flux, 즉 증류수를 투과시킨 flux로 계산하였다. Fig. 5에서 막 오염이 진행됨에 따라 일정 구간에서 intensity값이 증가하는 경향을 보이며, 일정 구간 이후에서는 intensity는 일정하게 유지된다. 이는 막 표면에 오염물질이 충분히 충전되어 layer를 형성하여 intensity가 더 이상 증가하지 않는 것으로 사료된다. 전량여과 방법으로 진행된 만큼 오염물질은 막 표면에 빠르게 충전이 되고, 이미 막에는 오염물질이 cake layer형태로 진행된 것으로 보인다. Fig. 5에서 PVP의 intensity는 상대적으로 PEO보다 소폭 증가함을 보인다. 이로써 PEO가 PVP보다 상대적으로 많은 양의 형광이미지를 발산됨으로 사료된다. 또한 전량여과 방식으로 운전시 오염물질이 막을 오염시키면서 막의 공극근처부터 채워지기 때문에 permaeat의 유량은 빠르게 줄어들어 일정해짐을 Fig. 5에서 볼 수 있다. Intensity가 최고점에 도달했을 시간과 유량이 최소화되는 지점의 시간 차가 생기는데, 이는 오염물질이 막 표면에서 먼저 공극부터 채워지면서 유량은 줄어드는 반면에 막의 표면의 일정 부분을 측정하여 나타나는 Intensity는 공극이 없는 부분까지 측정이 되면서 시간

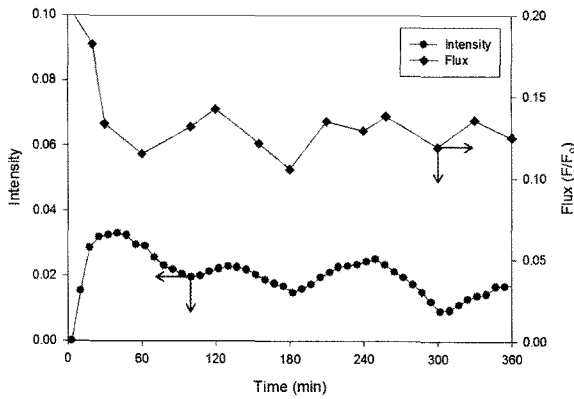


Fig. 7. Change of image according to filtration method.

차가 발생하는 것으로 보인다. 오염물질이 공극을 다 채우고 층을 형성하면서 성장하는 층들로 인해 막 표면이 전부 오염물질로 덮여 cake layer를 형성했을 때 Intensity의 종말점으로 도달한 것으로 보인다.

Fig. 6은 전량여과방식으로 약 210분까지 흐름을 진행하다가 잔류부 유속을 1 L/min으로 조절을 하여 막 표면에 오염 물질의 층에 변화를 시켜 Intensity의 감도를 측정하였다. 60분까지는 점차 증가하며 그 이후 210분까지는 Intensity의 변화가 거의 없으므로 보아 오염층이 생겼으므로 사료된다. 실험 진행 후 약 210분 이후에 흐름의 변화를 주었을때 Flux는 흐름의 변화에 따라 민감한 반면에 Intensity는 약 10~20분 정도의 시간차가 존재함이 보여진다. 따라서 전량여과방식에서 십자류 여과방식으로 변화시키면 막 표면의 오염물질의 층의 변화가 생겼음을 확인할 수 있다.

오염물질 PEO (Mw : 100,000) 1,000 ppm을 사용하여 초기는 전량 여과 방식으로 시작하여 1시간마다 십자류 여과방식(retentate : 0.5 L/min)과 전량 여과 방식을 반복하면서 운전한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서 이미지와 투수량은 운전 방식의 전환으로 막 표면 및 막의 공극에 쌓인 오염 층이 달라짐에 따라 변화가 생김을 확인할 수 있다. 또한 이미지는 투수량과 관련되어 움직임을 보이되 약간의 시간차를 두고 변화함을 확인할 수 있다. 이는 막 표면 일부와 공극에 대한 차이로 시간차가 발생한 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구를 통해 가시광선을 조사하여 나오는 이미지

를 추출해 막 오염현상을 실시간으로 간단하게 모니터링할 수 있는 방법 즉, 가시광선 조사에 의한 이미지 추출법을 이용한 막오염 모니터링 시스템을 이용해서 막 오염현상에 대해 이미지 강도의 변화를 통해 실시간으로 막 오염의 측정이 가능함을 확인하였다.

운전 방식에 따라 막 오염이 진행됨에 따라 막 표면의 기공이 빠르게 메워짐으로써 투과도가 급격히 감소하였다. 또한 가시광선 조사에 의한 이미지의 강도는 증가하였는데 이는 오염 물질이 막 표면에 쌓이면서 350 nm 파장의 광원을 받아 형광을 방출하게 되고 이는 가시광선의 영역 중 B (400~499 nm)영역에서 가장 큰 변화를 보였다.

막 여과 운전 방식을 전환시켰을 때 막의 기공뿐 아니라 막 표면 전체의 오염층에 변화를 시켜 투과측(permeate) 부분의 유량이 증가하고 이미지 강도의 감소하였다.

이미지 강도의 변화는 투과측 유량의 변화에 반비례하는 것으로 나타났으며 이는 곧 막 표면의 오염정도와 비례하였다. 단, 이미지의 감도는 막의 기공만이 아닌 막의 표면의 일정 부분을 측정하는 것이므로 막의 기공 내 오염에 의한 투과도의 변화와는 일치하지 않으며 약간의 시간차로 변화하였다.

감 사

본 연구는 환경부의 환경융합신기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 이원태, “막오염 제어분야의 연구동향”, *DICER Techinfo Part I*, **6(11)**, 174 (2007).
2. E. Matthiasson and B. Sivik, “Concentration polarization and fouling”, *Desalination*, **35**, 59 (1980).
3. A. Drews, C. H. Lee, and M. Kraume, “Membrane fouling - a review on the role of EPS”, *Desalination*, **200**, 186 (2006).
4. J. G. Choi, T. H. Bae, J. H. Kim, T. M. Tak, and A. A. Randall, “The behavior of membrane fouling initiation on the crossflow membrane bioreactor

- system”, *J. Membr. Sci.*, **203(1)**, 103 (2002).
5. G. Zhang, S. Ji, X. Gao, and Z. Liu, “Adworpitive fouling of extracellular polymeric substances with polymeric ultrafiltration membranes”, *J. Membr. Sci.*, **309(1)**, 28 (2008).
 6. AWWA membrane technology research committee report: “Recent advances and research needs in membrane fouling”, *J. AWWA*, **97(8)**, 79 (2005).
 7. American water works association, “Water treatment membrane processes”, McGraw-Hill, New York, (1996).
 8. J. C. Chen, Q. Li, and M. Elimelech, “In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **107**, 83 (2004).
 9. R. S. Faibish, M. Elimelech, and Y. Cohen, “Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions-an experimental investigation”, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 77 (1998).
 10. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie, “Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging”, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **13**, 40 (2002).
 11. M. Y. Han, X. Gao, J. Z. Su, and S. M. Nle, “Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules”, *Nat. Biotechnol.*, **19**, 631 (2001).
 12. T. Eighmy, D. Maratea, and P. L. Bishop, “Electron microscopic examination of wastewater biofilm formation and structural components”, *Appl. Environ. Microbiol.*, **45(6)**, 1921 (1983).
 13. E. Oh, M. Y. Hong, D. Lee, S. H. Nam, H. C. Yoon, and H. S. Kim, “Inhibition assay of biomolecules based on fluorescence resonance energy transfer (FRET) between quantum dots and gold nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(10)**, 3270 (2005).