

ORIGINAL ARTICLE

막표면의 케이크층 세정 방법에 따른 여과 저항값 비교

한송희 · 장인성*

호서대학교 환경공학과

Comparison of Filtration Resistances according to Membrane Cleaning Methods

Song-Hee Han, In-Soung Chang*

Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Korea

Abstract

The resistance in series model has been frequently used for determination of various filtration resistance to correctly understand the membrane fouling behaviour in MBR (membrane bio-reactor) for wastewater treatment. The cake layer resistance (R_c) which is commonly determined by calculation of flux dataset that are obtained empirically before and after removing the cake layer on membrane surface. However, the calculated R_c values are very dependent on the cleaning methods adapted for removal of cake layer. This study investigated how the various cleaning options affect R_c . Seven different cleaning methods were employed: i) ultrasonication (100 W, 10 min), ii) ultrasonication (200 W, 60 min), iii) ultrasonication (400 W, 120 min), iv) water rinsing in a shaker (100 rpm, 10 min), v) water rinsing in a shaker (300 rpm, 60 min), vi) water rinsing, vii) sponge scrubbing. For the hydrophilic PES membrane, the cake layer removal efficiencies ranged from 64% to 10%, indicating that the removal of cake layer was highly dependent on the cleaning options. For the hydrophobic PVDF membrane, the cake layer removal efficiencies ranged from 79% to 97%. Consequently, a standardized method for cake layer removal to determine cake resistance (R_c) is needed for correct interpretation of the fouling phenomena.

Key words : Cake layer, Cleaning, Membrane fouling, Resistance in series model

1. 서론

생물학적 하·폐수처리 시스템인 활성슬러지 공정의 2차 침전조를 분리막으로 대체한 막 결합형 활성슬러지 공정(MBR, membrane bio-reactor)은 완벽한 고액 분리가 가능하고 소요부지가 적으며 SRT (sludge retention time)를 길게 유지할 수 있어 높은 MLSS (mixed liquor suspended solid) 농도를 통한 안정적인 수질 확보가 가능하다. 그러나 슬러지 및 하수에 존재하는 오염물질에

의해 분리막 표면에 케이크층(cake layer)이 형성되고, 미세공(pore)을 막아 투과 플럭스(flux)를 감소시키는 막 오염이 문제점으로 지적되고 있다. 이는 유지관리 비용 상승으로 연결되어 MBR 공정의 현장 적용 시 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다(Farquharson and Zhou, 2010; Han et al., 2016; Miyoshi et al., 2015).

이러한 막오염 문제의 원인을 파악하고 해결하기 위해 유입수 오염물 부하의 안정성(Zhang et al., 2010), 분리막의 디자인 형태 (배치, 밀도, 조임 등), 공기 주입에

Received 10 March, 2016; Revised 3 May, 2016;

Accepted 10 May, 2016

*Corresponding author : In-Soung Chang, Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Korea
Phone : +82-41-540-5744
E-mail : cis@hoseo.edu

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다른 전단력 유도(Chen et al., 2007) 등 막오염 저감 방안과 관련된 다양한 연구들이 속속 보고되고 있다. 뿐만 아니라 막오염의 주된 원인 물질로 EPSs (extracellular polymeric substances), SMPs (soluble microbial products)가 지목됨에 따라 이를 제거하여 막오염을 저감시키려는 연구도 보고되고 있다(Kim and Nakhla, 2009).

막의 투과 플럭스를 증가시킬 수 있는 방안 중 하나는 분리막의 세정이다. 분리막의 세정 방법으로는 크게 화학적 세정과 물리적 세정으로 구분 할 수 있으며 두 가지를 동시에 사용하거나 한 가지 세정 방법만을 선정하여 사용하는 경우가 있다. 화학적 세정은 효소세정액(Poele and Graaf, 2005) 및 수산화나트륨(NaOH), 차아염소산나트륨(NaOCl) 등의 화학약품을 이용하여 인공 세정액을 사용한다(Beyer et al., 2010; Field et al., 2008). 화학세정은 물리적 세정방법과 달리 투과 플럭스가 회복되지 않는 비가역적 막오염이 발생하였을 때 주로 사용되는 방법이다. 반면에 물리적 세정은 가역적 오염에 의한 플럭스 감소를 해결하기 위한 방법으로 사용된다. 이 외에도 여과 흐름의 반대 방향으로 압력을 가해주어 막을 세정하는 역세척, 초음파 이용(Fang and Shi, 2005), 압력을 가하지 않고 순수를 이용한 세척(Chang et al., 2001), 스폰지를 이용한 물리적인 세척(Meng and Yang, 2007; Wang et al., 2009)의 방법 등이 소개되고 있다. 또는 화학약품을 이용한 역세척 방법을 이용하는 연구도 소개되고 있다(Maximous et al., 2009).

막오염 현상을 정량적으로 해석하기 위해서 보편적으로 사용하는 방법은 직렬여과저항모델(resistances in series model)을 활용하는 것이다. 이 실험적인 모델은 막을 투과하는 플럭스를 제한하는 주요 인자를 각 저항

의 합으로 표시한 것이다. 각 저항값 중에서 막에 의한 저항(membrane resistance, R_m)은 순수하게 막에 의해 발생하는 저항이다. 그러나 케이크층저항(cake layer resistance, R_c)과 내부막오염 저항(internal fouling resistance, R_f)은 막 오염 현상에서 기인한 것이다. 각 저항값들과 플럭스(J), 막간차압(trans-membrane pressure, TMP)의 상관관계는 아래의 식(1)~(3)으로 나타낼 수 있다(Chang et al., 2009).

$$J = \frac{\text{driving force}}{\sum \text{resistances}} = \frac{TMP}{\mu \cdot R_T} \quad (1)$$

$$R_T = R_m + R_c + R_f \quad (2)$$

$$J = \frac{TMP}{\mu(R_m + R_c + R_f)} \quad (3)$$

단위 시간당 단위 막면적당 투과되는 유출수량을 나타내는 플럭스, J 는 분리막에 작용하는 구동력인 막간차압(trans-membrane pressure, TMP)에 비례하고 총 저항(total resistance, R_T)과 유출수의 점도(μ)의 곱에 반비례하여 결정된다. 총 저항(R_T)은 여과 시 생기는 각 저항의 합으로, 막 자체의 고유 저항(R_m), 케이크층 저항(R_c), 막의 기공 막힘에 의한 저항(R_f)으로 나누어 표현할 수 있다(식 2). R_c 는 여과 시 오염물질이 분리막 표면에 쌓이면서 발생하는 케이크층에 의한 저항을 의미하며, R_f 는 그 보다 작은 크기를 가진 오염물질이 막의 기공에 부착 또는 흡착됨에 따라 발생한다(Fig. 1). 그러나 직렬여과저항모델의 총 저항을 세분화하는 방법은 연구자들마다 상이하다. 즉 농도분극층 저항(resistance by concentration polarization) 또는 젤층 저항(Gel layer resistance)을 세분화하여 총 여과저항의 일부분으로 두

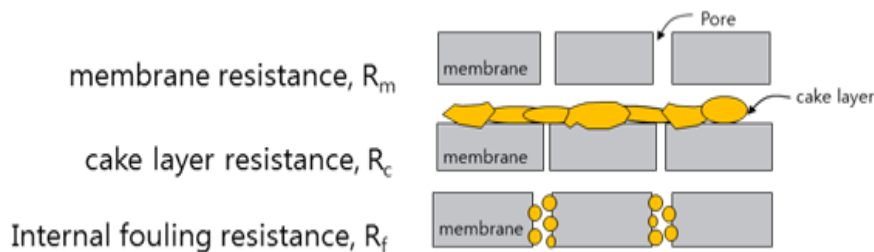


Fig. 1. Schematic of the resistances in series (RIS) model(Chang et al., 2009).

기도 하며 내부저항을 좀 더 세분화하기도 한다.

그러나 직렬여과저항모델이 막오염 특성, 첨가제 주입 등 막오염을 제어하기 위한 기본적인 막오염의 해석 방법으로 활용되고 있음에도 불구하고, 케이크 저항(R_c)을 구하기 위한 케이크층 제거법이 현재까지 표준화되어 있지 않다(Choi et al., 2002; Chung et al., 2012; Park and Choi, 2010). 즉, 직렬여과저항모델의 케이크층저항(R_c)을 구하기 위해서는 여과 후에 막 표면에 쌓인 케이크층을 적당한 방법으로 제거한 후 최종적으로 순수를 이용한 플럭스를 측정해야 한다. 그러나 막 표면의 케이크층을 세정하여 제거하는 실험적인 방법이 통일되어 있지 않다. 결국 연구자들마다 상이한 세정 방법을 사용함으로써 동일한 여과액이라 하더라도 세정방법에 따라 저항값이 상이하게 계산될 가능성이 있다. 이렇게 표준화되지 않은 실험 방법을 이용하여 막오염을 평가하여 발생한 오차는 마치 여과효율에 영향을 미치는 중요한 인자들 (이러면 막의 재질, 활성슬러지의 생리화학적 상태, 생물반응기의 운전조건 등)에 의해 막오염이 유발된 것으로 평가하는 오류를 유발할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 케이크층을 제거하는 일반적인 방법으로 사용되고 있는 행구기, 문지르기, 초음파 등의 세정 방법으로 막 표면의 케이크층을 제거한 후, 직렬여과 저항 모델을 이용하여 각 저항(R_m , R_c , R_f) 값을 계산하여 비교해 봄으로써 세정 방법에 따른 오차를 파악하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 활성슬러지 배양

활성슬러지는 C시 환경사업소의 포기조 혼합액을 채취한 후 실험실로 운송하여 합성폐수로 수 개월간 순유한 후 실험에 사용하였다. 사용된 합성폐수의 조성은 Table 1과 같으며 주탄소원으로 글루코오스를 주질소원으로 황산암모늄을 사용하였다. 활성슬러지는 지름 150 mm, 높이 450 mm의 원통형 아크릴 반응조를 제작하여 배양하였다. 반응조 내부의 활성슬러지 순환 및 산소 보급을 위하여 다공성 산기관을 통해 1.5 L/min의 유량으로 공기를 공급하였다. 활성슬러지의 농도는 5,000 mg/L로 설정하여 배양하였다. F/M비 0.15~0.2 kg COD/kg MLSS로 조절하였다. 온도 20~25°C의 조건

하에 운전하였다.

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Composition	Concentration (mg/L)
Glucose	983.7
Peptone	737.7
Yeast extract	98.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	830
KH ₂ PO ₄	263.2
MgSO ₄ · 7H ₂ O	196.7
MnSO ₄ · 4H ₂ O	17.7
FeCl ₃ · 6H ₂ O	1
CaCl ₂ · 2H ₂ O	19.7
NaHCO ₃	123~1230

여과 실험에 사용되기 직전의 활성슬러지 반응기의 COD, T-N, T-P의 제거효율은 각각 97, 33, 30%를 나타내었다. 활성슬러지 입자 크기의 중간(Median)값은 157.4 μm 이었다. 부피(%)로 나타낸 입자크기 분포를 Fig. 2에 표현하였다.

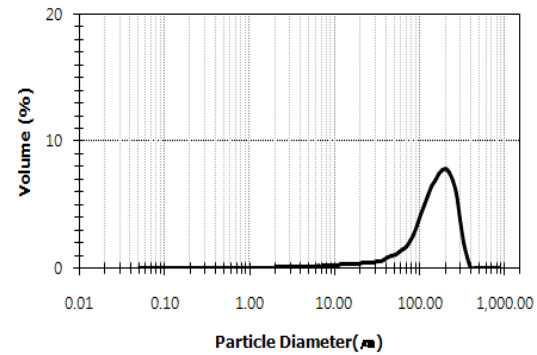


Fig. 2. Particle size distribution of the sampled suspension of activated sludge.

2.2. 실험장치 및 방법

활성슬러지의 막 여과 실험은 180 mL의 용액을 담을 수 있는 회분식교반셀(Stirred batch cell, Amicon 8200, USA)을 이용하였다. 분리막은 분획분자량(MWCO) 150 kDalton의 i) Polyether-sulfone (UP150, NADIR, Germany), ii) Polyvinylidene Difluoride (UV150,

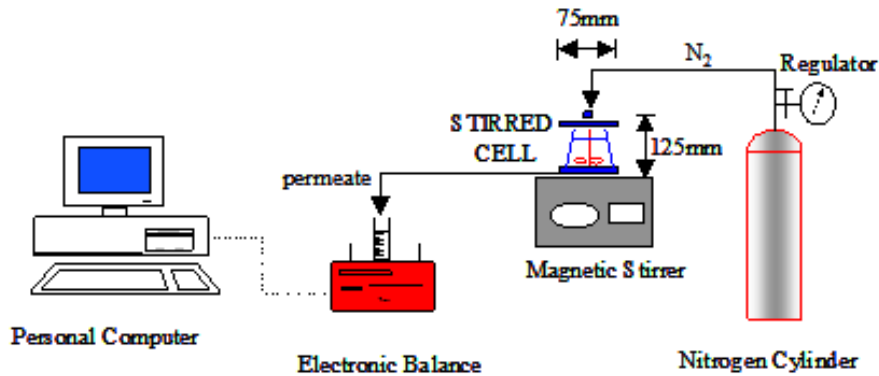


Fig. 3. Schematic diagram of membrane filtration system with batch type stirred cell.

NADIR, Germany) 두 가지로 막 여과 실험을 진행하였다. 사용된 분리막의 유효 막면적은 30.2 cm^2 이었다.

여과실험에 사용하기 전에 분리막은 초순수에 90분 이상 담가두어 (3회 이상 초순수 교환) 막에 담지된 보존제 및 이물질들을 제거한 후 사용하였다. 막 여과를 위해 가해지는 압력은 질소가스를 이용하여 1.5 bar 로 운영되었으며, 회분식교반셀 내부의 교반 장치를 180 rpm으로 조절하여 운전하였다. Fig. 3은 막 여과 실험에 사용된 장치의 개략도이다.

막 여과 실험은 종말흐름(dead end flow) 방식이며, 막을 투과한 여과수의 질량을 0.1 mg/L 까지 측정할 수 있는 전자저울(Satorious LP220s, Germany)을 이용하여 플럭스를 계산하였다. 저울에서 시간 단위별로 측정된 질량은 컴퓨터에 연결된 프로그램에 의해 기록되었다. 여과수의 질량은 부피로 환산되어 플럭스로 계산되었다.

막 여과 실험은 준비된 분리막을 회분식교반셀에 장착하여 순수에 의한 초기물플럭스(J_{iw} , $\text{L/m}^2 \cdot \text{hr}$)를 측정하였다. 이후 여과셀을 비운 후, 활성슬러지 용액을 투입한다. 부피농축도(VCR, volume concentration ratio)가 5가 될 때까지 활성슬러지 용액의 막 여과를 진행한다. 여과가 종료된 시점의 플럭스를 J 로 표시하였다.

$$VCR = \frac{V_{feed}}{V_{concentrate}} = \frac{V_{feed}}{V_{feed} - V_{permeate}} \quad (4)$$

where, V_{feed} : Volume of feed

$V_{concentrate}$: Volume of concentrate

$V_{permeate}$: Volume of permeate

활성슬러지의 여과가 완료되면 막 표면에 생성된 케이크층을 제거한다. 케이크층이 제거된 막을 다시 여과셀에 장착하고, 순수를 채운 후에 최종물플럭스(J_{fw})를 측정한다. 이 때 케이크층을 제거하기 위해 총 4가지 방법을 채택하였다. i) 초음파(Ultrasonic, JAC-4020, JINWOO-ALEX, Korea) 세정, ii) 교반기(Shaker, SK-300, JEIO Teck, Korea)를 이용한 세정, iii) 순수를 이용한 행구기, iv) 스폰지를 이용한 문지르기 세정.

i) 초음파 세척은 여과 실험이 종료되면 비이커에 200 mL의 순수를 채워 분리막 표면이 위를 향하게 한 후 순수 10 L를 채운 초음파 세척 장치에 넣고 초음파를 가하여 세정을 진행하였다. 초음파 세척은 초음파 세기와 세정 시간을 달리하여 세 가지 다른 조건으로 세정을 수행하였다.

ii) 교반기를 이용한 실험 역시 비이커에 200 mL의 순수를 채운 후 분리막 표면이 위를 향하게 하여 교반기의 회전수(rpm)와 시간에 변화를 주어 케이크층 제거 정도를 평가하였다.

iii) 순수를 이용한 세정은 세정병(squize bottle)에 담긴 순수를 막 표면으로 분사하여 케이크층을 씻어내고 행구어 내는 식으로 실험을 수행하였다.

iv) 스폰지를 이용한 세정은 막표면의 케이크층을 스폰지로 닦아내는 식으로 수행하였다.

막오염 정도 및 세정방법에 따른 저항값의 변화를 살펴 보기 위해 직렬여과저항 모델을 이용하여 저항값을 계

산하였다. 즉, 시료를 여과하기 전 순수를 여과하여 J_{iw} 를 구한 후, 식(5)를 이용하여 막자체저항(R_m)을 구한다. 이후 활성슬러지 시료를 여과하여 J 를 측정한다. 위에서 소개된 세정 방법을 통해 케이크층을 제거한다. 케이크층이 제거된 막을 여과셀에 넣고 순수를 여과하여 J_{fw} 를 구한다. 식(6)을 이용하여 내부막오염저항(R_f)을 계산한다. 최종적으로 케이크층저항(R_c)은 식(7)을 이용하여 계산한다. 저항값을 계산하기 위하여 점도(μ)는 20℃일 때 순수한 물의 점도 1.002×10^{-3} kg/m·sec를 사용하였다. 요약하면 순수를 여과하여 초기물플럭스(J_{iw})를 측정하고, MLSS 농도 5,000 mg/L의 활성슬러지를 여과하여 플럭스(J)를 구한 후 i) Ultrasonic(100 W, 10 min), ii) Ultrasonic(200 W, 60 min), iii) Ultrasonic(400 W, 120 min), iv) Shaker(100 rpm, 10 min), v) Shaker(300 rpm, 60 min), vi) 순수를 이용한 헹구기(Scrubbing), vii) Sponge를 이용한 문지르기 총 7가지 방법으로 케이크 층을 제거한 후 최종물플럭스(J_{fw})를 측정하였다.

$$R_m = \frac{\Delta P_T}{\mu \cdot J_{water}} \quad (5)$$

$$R_f = \frac{\Delta P_T}{\mu \cdot J_{fw}} - R_m \quad (6)$$

$$R_c = \frac{\Delta P_T}{\mu \cdot J} - (R_m + R_f) \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

활성슬러지 용액을 여과한 후 분리막 표면에 형성된 케이크층의 제거 방법에 따른 저항값의 변화 특성을 평가하기 위해 분획분자량은 동일하고, 재질이 각기 다른 두 개의 분리막을 이용하였다. Polyether sulfone (이하 PES) 재질 분리막의 플럭스를 살펴보면 모든 여과 실험에서 초기물플럭스(J_{iw})는 $1,000 \sim 1,050$ L/m²·hr의 일정한 값을 나타내었다. 활성슬러지를 이용하여 여과한 플럭스(J)는 초기플럭스가 $400 \sim 450$ L/m²·hr의 값을 나타내다 급격히 감소하는 전형적인 모습을 보였다. 일례로 순수를 이용한 헹구기를 채택한 방법에서 얻은 플럭스 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 나머지 세정 방법에 따른 플럭스 변화도 이와 유사한 형태의 그래프를 얻었다. 7개의 세정법에 따른 플럭스 결과를 바탕으로 직렬여과 저항모델을 이용하여 저항값을 각각 계산한 후 정리하여 Table 2에 나타내었다.

막 자체 저항, R_m 은 $5.45 \times 10^{11} \sim 7.41 \times 10^{11}$ (1/m)의 범위를 나타내었다. 동일한 재질의 분리막이나 여과 실험 진행 후 막 자체의 고유 저항값(R_m)이 각 분리막마다

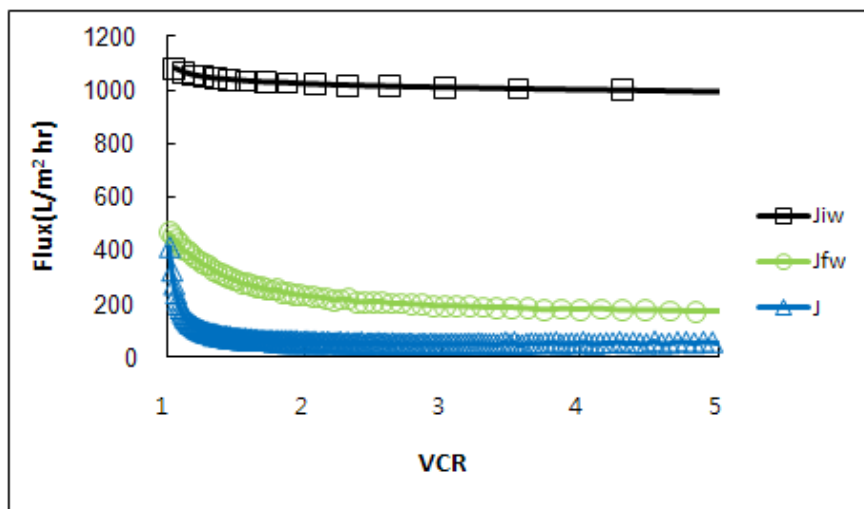


Fig. 4. Temporal flux variations of the Polyether sulfone membrane: J_{iw} is initial water flux, J_{fw} is final water flux after cleaning and J is flux of the sludge suspension (Cleaning method: water rinsing).

Table 2. Comparison of each resistance for the seven different cleaning methods using the Polyether sulfone membrane

Cleaning methods	Resistances	Value (1/m)	R_c+R_f (1/m)
Ultrasonic (100 W, 10 min)	R_m	5.45E+11	9.14E+12
	R_c	5.87E+12	
	R_f	3.26E+12	
	R_t	9.68E+12	
Ultrasonic (200 W, 60 min)	R_m	5.62E+11	9.19E+12
	R_c	7.94E+12	
	R_f	1.25E+12	
	R_t	9.75E+12	
Ultrasonic (400 W, 120 min)	R_m	5.71E+11	1.00E+13
	R_c	8.82E+12	
	R_f	1.18E+12	
	R_t	1.06E+13	
Shaker (100 rpm, 10 min)	R_m	5.32E+11	9.99E+12
	R_c	9.72E+12	
	R_f	2.71E+11	
	R_t	1.05E+13	
Shaker (300 rpm, 60 min)	R_m	7.41E+11	8.86E+12
	R_c	8.79E+12	
	R_f	7.40E+10	
	R_t	9.60E+12	
D.I water	R_m	5.29E+11	9.40E+12
	R_c	7.43E+12	
	R_f	1.97E+12	
	R_t	9.93E+12	
sponge	R_m	6.80E+11	8.87E+12
	R_c	8.86E+12	
	R_f	4.46E+09	
	R_t	9.55E+12	

조금씩 다르게 나타났다. 분리막은 제조 공정 중에 발생하는 lot-to-lot deviation로 인해 동일한 분리막이라 할 지라도 거의 동일한 저항값을 나타내기는 어렵다. 이를 감안하면 본 실험에서 나타난 막 고유 저항값(R_m)의 변화 범위는 오차 범위 내에서 인정할 수 있는 범위라고 간주할 수 있다.

동일한 활성슬러지를 여과하였기 때문에 두 종류 저항값의 합(R_c+R_f), 즉 막오염에 의한 총저항값은 모든 여과에서 동일해야 한다. Table 2에 나타난 R_c+R_f 를 살펴

보면 총 7 종류의 세정법을 이용한 여과실험에서 $8.86 \times 10^{12} \sim 1.00 \times 10^{13}$ (1/m)의 범위를 나타낸다. 이를 통해 활성슬러지를 이용한 여과에서 모두 유사한 정도의 막오염이 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 각 실험에서 나타난 R_c 와 R_f 는 케이크 제거 방법에 따라 상당히 차이가 있는 것으로 나타났다. R_c 는 적게는 5.87×10^{12} (1/m)에서 크게는 9.72×10^{12} (1/m)의 값을 나타내고 있다. 즉, 두 저항값의 합(R_c+R_f)는 거의 유사하지만 각각의 비율은 세정방법에 따라 매우 다를 수 있다.

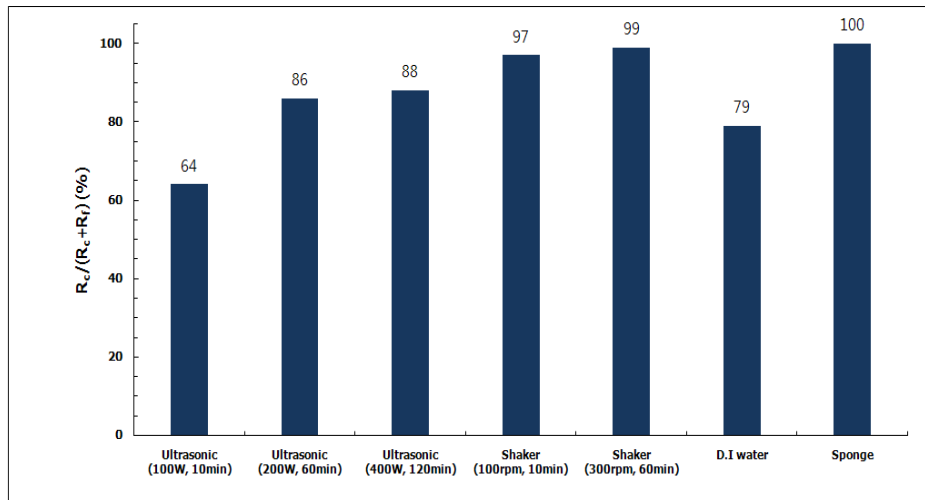


Fig. 5. Comparison of the resistance ratios, $R_c/(R_c+R_f)$ for the seven different cleaning methods using the Polyether sulfone membrane.

이를 알기 쉽게 표현하기 위해 전체 막오염저항(R_c+R_f) 중에서 케이크 저항이 차지하는 비율, 즉 $R_c/(R_c+R_f)$ 를 계산해 보면 케이크층이 얼마나 용이하게 제거되었는지를 상대적으로 비교해볼 수 있다. Fig. 5는 계산된 $R_c/(R_c+R_f)$ 값을 각 세정방법에 따라 비교하였다.

초음파를 이용한 100 W 10 min, 200 W 60 min, 400 W 120 min의 세정 조건에서 케이크 저항이 차지하는 비율은 각각 64, 86, 88%로 나타났다. 초음파 세기와 세정 시간에 따라 케이크층의 제거 정도에 차이가 있었다. 즉 초음파 세기와 시간이 증가할수록 케이크층이 효과적으로 제거되는 경향을 보였다. 그러나 초음파 200 W 60 min, 400 W 120 min에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 200 W 60 min의 조건에서 이미 분리막에 쌓인 케이크층의 상당부분이 이미 제거됨에 따라 초음파 세기와 시간이 증가되더라도 케이크층 제거에 큰 영향을 받지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

Shaker를 이용한 100 rpm 10 min, 300 rpm 60 min의 조건에서는 R_c 가 차지하는 비율이 97, 99%로 나타났다. 이는 100 rpm 10 min에서 대부분의 케이크 층이 제거된 것으로 보이며, Shaker는 분당 회전수인 rpm과 반응시간의 영향이 크지 않은 것으로 판단된다. 순수와 스폰지를 이용한 경우에는 각각 79, 100%로 나타나 순수를 이용한 행구기의 방법이 초음파 (100 W, 10 min)과

마찬가지로 케이크층을 효과적으로 제거하지 못하는 것으로 나타났다. 요약하면 PES 재질 분리막의 경우, Shaker 300 rpm 60 min과 스폰지를 이용한 문지르기 (Scrubbing) 방법이 케이크층을 제거하는데 가장 효과적이었으며, R_c 가 차지하는 비율은 64~100%로 나타났다. 즉 세정방법에 따라 36%의 편차가 발생한다는 결론을 얻을 수 있었다.

Polyvinylidene Difluoride(이하 PVDF) 재질의 분리막을 이용하여 위의 실험과 동일한 조건 하에서 여과 실험을 수행하였다. 플럭스의 경향을 살펴보면 모든 여과 실험에서 초기물플럭스($J_{i,w}$)는 $1,400 \text{ L/m}^2\cdot\text{hr}$ 부근에서 비교적 일정한 값을 나타내었다. 활성슬러지를 여과한 플럭스(J)는 모든 실험에서 초기에 평균적으로 $250 \text{ L/m}^2\cdot\text{hr}$ 정도의 플럭스를 나타내었다. 7가지 세정방법으로 Fig. 4와 같은 플럭스 데이터를 각각 얻은 후에 이를 바탕으로 직렬여과저항모델을 이용하여 각각의 저항값을 계산하여 Table 3에 정리하였다.

PVDF 분리막의 자체 저항, R_m 은 $4.13 \times 10^{11} \sim 4.79 \times 10^{11}$ (1/m)의 범위를 나타내었다. 분리막 자체저항값의 변화 폭은 PES 막에 비해 상대적으로 크지 않았다. 이전에 언급한 바와 같이 활성슬러지에 의한 막오염에 의한 총저항값(R_c+R_f)은 거의 유사한 값을 나타내어야 한다. R_c+R_f 의 저항값들을 비교해보면 $1.11 \times 10^{13} \sim 1.42 \times 10^{13}$

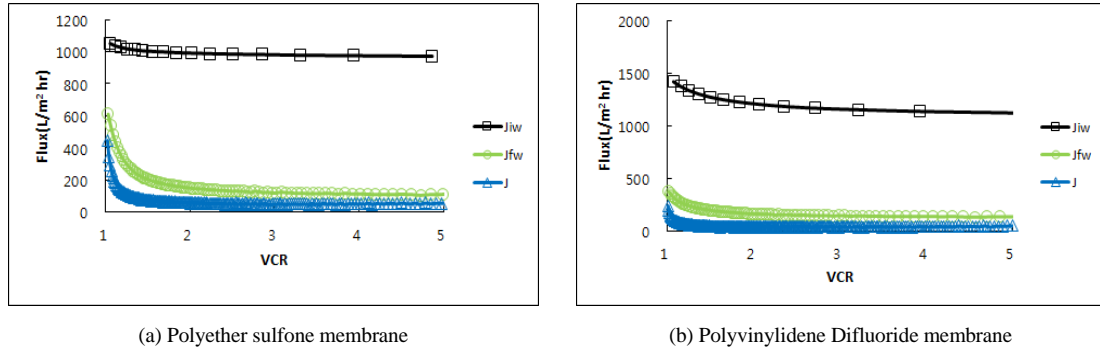


Fig. 6. Temporal flux variations of the membrane: J_{iw} is initial water flux, J_{fw} is final water flux after cleaning and J is flux of the sludge suspension (Cleaning method: ultrasonic 100 W 10 min).

(1/m) 정도의 막오염이 발생한 것을 확인할 수 있다. 그러나 PES 막의 R_c+R_f 값이 $8.86 \times 10^{12} \sim 1.00 \times 10^{13}$ (1/m)의 범위를 나타낸 것을 상기하면 PVDF 막의 막오염이 더욱 심하게 발생하였음을 확인할 수 있다. 이는 PVDF 막의 재질이 PES 막 재질보다 소수성(hydrophobicity)이 강하여 막과 활성슬러지 상호간에 더 강한 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 발생하여서 막오염이 심하게 발생한 것으로 설명할 수 있다.

한편 각 실험에서 나타난 R_c 와 R_f 는 케이크 제거 방법에 따라 상당히 차이가 있는 것으로 나타났다. R_c 는 적게는 9.85×10^{12} (1/m)에서 크게는 1.36×10^{13} (1/m)의 범위를 보였다. 즉, 두 저항값의 합 (R_c+R_f)은 거의 유사하지만 각각의 비율은 세정방법에 따라 크게 다를 수 있다. PES 막의 경우와 마찬가지로 전체 막오염저항 (R_c+R_f) 중에서 케이크 저항이 차지하는 비중, 즉 $R_c/(R_c+R_f)$ 를 계산하여 세정방법에 따른 케이크층 제거 정도를 비교하였다(Fig. 7).

각각의 세정방법에 따라 R_c 가 차지하는 비율은 79~97%로 세정방법에 따라 18%의 차이가 발생하였다. 초음파를 이용한 100 W 10 min, 200 W 60 min, 400 W 120 min의 조건에서 $R_c/(R_c+R_f)$ 값은 각각 79, 91, 95%를 나타내었다. 즉 초음파의 세기와 반응시간이 증가함에 따라 R_c 가 차지하는 비율이 증가하는 것이다. 그러나 초음파 200 W 60 min과 400 W 120 min의 비율은 4% 포인트로 근소한 차이를 나타냄에 따라 PVDF 막에 쌓인 케이크층은 초음파 200 W 60 min 조건에서 이

미 상당부분 제거된 것으로 판단된다. 또한 초음파 100 W 10 min의 조건에서는 79% 비율을 보임에 따라 사용한 세정방법 중에서 케이크층 제거 효과가 가장 적은 것으로 나타났다. Lim and Bai(2003)의 초음파를 이용하여 PVDF 막을 세정하는 연구에서 일정한 세정 시간(Sonation duration)까지는 세정에 의한 회복률이 증가하여 최대 87.5%의 회복률을 나타내었으나 이후 감소하는 결과를 보였다. 이는 초음파 세정 시간에 무한히 비례하여 막의 세정 효과를 얻을 수 없음을 시사하고 있으며, 본 연구에서도 이와 유사한 세정 경향을 나타내었다.

Shaker를 이용한 100 rpm 10 min, 300 rpm 60 min의 조건에서는 R_c 가 차지하는 비율이 각각 94%와 97%를 나타냄에 따라 케이크층 제거 정도가 세정 조건 변화에 크게 민감하지 않음을 알 수 있다. 한편 순수를 이용한 헹구기 방법은 89%, 스폰지를 이용한 경우에는 96%의 비율을 나타내었다. Zhang et al.(2015)의 연구에서는 오염된 중공사형 PVDF 막의 저항이 14.8×10^{12} (1/m)에서 50 mL 순수(milli-Q water)로 헹구기 세정 방법을 통해 0.6×10^{12} (1/m)으로 감소하는 효과를 얻은 결과를 보고한 바 있다. 이는 다른 연구들에서도 헹구기 방법이 케이크층을 비교적 효과적으로 제거할 수 있음을 시사하고 있다. PVDF 재질의 분리막 세정 시에는 Shaker 300 rpm 60 min으로 세정하거나 스폰지를 이용한 문지르기 방법이 케이크층을 제거하는데 가장 효과적인 것으로 나타났다.

이번 연구에 사용된 PES와 PVDF 재질의 막 모두 Shaker와 스폰지를 이용한 세정 방법이 가장 효과적으

Table 3. Comparison of each resistance for the seven different cleaning methods using the Polyvinylidene Difluoride membrane

Cleaning methods	Resistances	Value (1/m)	R_c+R_f (1/m)
Ultrasonic (100 W, 10 min)	R_m	4.53E+11	1.42E+13
	R_c	1.12E+13	
	R_f	3.02E+12	
	R_t	1.47E+13	
Ultrasonic (200 W, 60 min)	R_m	4.72E+11	1.23E+13
	R_c	1.12E+13	
	R_f	1.07E+12	
	R_t	1.28E+13	
Ultrasonic (400 W, 120 min)	R_m	4.73E+11	1.42E+13
	R_c	1.35E+13	
	R_f	7.12E+11	
	R_t	1.47E+13	
Shaker (100 rpm, 10 min)	R_m	4.13E+11	1.28E+13
	R_c	1.20E+13	
	R_f	7.59E+11	
	R_t	1.32E+13	
Shaker (300 rpm, 60 min)	R_m	4.71E+11	1.17E+13
	R_c	1.13E+13	
	R_f	3.92E+11	
	R_t	1.22E+13	
D.I water	R_m	4.51E+11	1.11E+13
	R_c	9.85E+12	
	R_f	1.23E+12	
	R_t	1.15E+13	
sponge	R_m	4.79E+11	1.42E+13
	R_c	1.36E+13	
	R_f	5.85E+11	
	R_t	1.47E+13	

로 케이크층을 제거하였다. 스폰지와 순수를 이용한 방법의 경우 막을 꺼내어 세정하는(Ex-situ) 방법을 적용하였을 경우에 평판형(flat-sheet), 중공사형(hollow-fiber), 관형(tubular) 등 모든 형태의 막 모듈에서 세정 효과가 우수하며, 가역적 오염이 발생하였을 경우에도 비교적 세정효과가 높다는 연구 결과가 보고된 바 있다(Wang et al., 2014).

케이크 층 세정 전·후의 플럭스 변화를 살펴보기 위해

PES와 PVDF 재질 분리막 간의 세정효과 차이가 가장 큰 방법인 초음파 (100 W, 10 min) 조건에서의 플럭스 변화를 Fig. 6에 나타내었다. PES 막의 활성슬러지 여과 플럭스 J 는 $450 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 에서 VCR이 5일 때 $53 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 으로 감소한 반면 J_{fw} 는 $106 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 값을 보였다. PVDF 막의 경우, J 는 $270 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 에서 VCR이 5일 때 $52 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 으로 감소한 반면 J_{fw} 는 $129 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 값을 보였다.

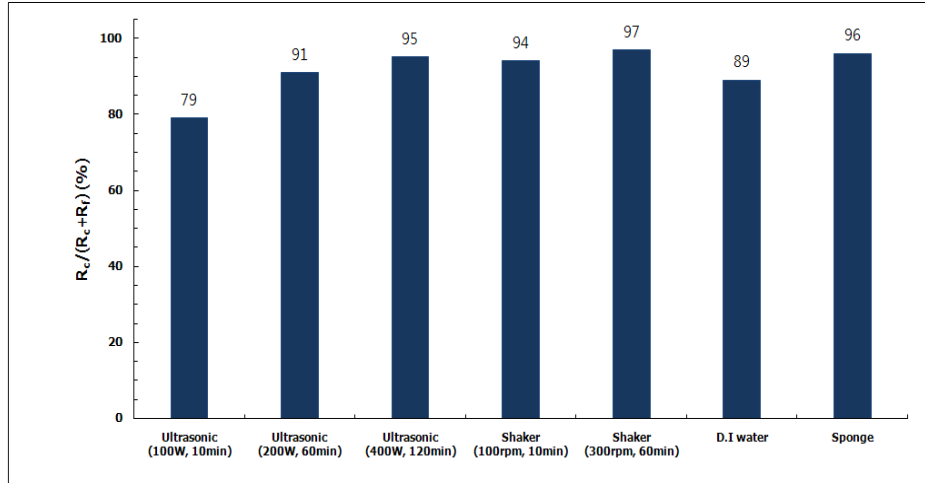


Fig. 7. Comparison of the resistance ratio, $R_c/(R_c+R_f)$ for the seven different cleaning methods using the Polyvinylidene Difluoride membrane.

4. 결론

본 연구에서는 활성슬러지 용액의 막 여과 후 초음파, Shaker, 순수를 이용한 행구기, 스폰지를 이용한 문지르기 방법을 선정하여 케이크층을 제거한 후 직렬여과저항 모델을 적용하여 각 세정방법에 따른 저항값 비교를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 활성슬러지의 총 막오염 정도를 나타내는 R_c+R_f 의 값을 비교하면 i) PES막은 $8.86 \times 10^{12} \sim 1.00 \times 10^{13}$ (1/m) ii) PVDF 막은 $1.11 \times 10^{13} \sim 1.42 \times 10^{13}$ (1/m)로 막 오염 정도가 다른 것으로 나타났으며 이는 친수성막(PES) 보다는 소수성막(PVDF)의 막 오염 정도가 크기 때문이다.

2. PES 막의 경우 총 막오염 저항(R_c+R_f) 중 R_c 가 차지하는 비율, $R_c/(R_c+R_f)$ 은 세정 방법에 따라 64~100%로 변화폭이 크게 나타났다. 이는 동일한 막 오염이 발생하였음에도 불구하고 세정방법에 따라 케이크층에 의한 막오염 기여도가 상이하게 평가될 수 있음을 시사하고 있다.

3. PVDF 막의 경우 $R_c/(R_c+R_f)$ 은 세정 방법에 따라 79~97%로 나타났다. 역시 동일한 정도로 유발된 막오염 현상이 세정 방법에 따라 케이크층에 의한 막오염 기여도가 다른 것으로 평가되고 있음을 나타내고 있다. 그러나 PVDF 막이 PES 막보다 소수성이 더 강한 막이어서

서 총오염도는 PES 막보다는 크게 나타났으며, 세정 방법에 따른 $R_c/(R_c+R_f)$ 의 변화폭이 적은 것으로 나타났다. 반면, 일부의 세정방법에서는 (Shaker를 이용한 100 rpm 10 min, 300 rpm 60 min, 스폰지) PES 막의 세정 효과가 2~4% 정도 더 양호하게 나타났다.

4. PES, PVDF 막 모두 Shaker 300 rpm, 60 min과 스폰지를 이용한 문지르기 방법이 케이크층을 제거하는데 가장 효과적인 것으로 나타났다.

5. 본 연구를 통해 각 저항값을 구하기 위해 사용되는 케이크층 제거 방법의 표준화 필요성이 요구되었다. 아울러 활성슬러지의 농도, 분리막 표면 거칠기 등의 인자에 따른 저항값 비교 연구를 추후에 진행한다면 보다 세밀한 세정 방법의 표준화 방안을 모색할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임 (과제번호: 2014-0405).

REFERENCES

Beyer, M., Lohrengel, B., Nghiem, L. D., 2010, Membrane fouling and chemical cleaning in water

- recycling applications, *Desalination*, 250, 977-981.
- Chang, I. S., Bag, S. O., Lee, C. H., 2001, Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge, *Process Biochemistry*, 36, 855-860.
- Chang, I. S., Field, R., Cui, Z., 2009, Limitations of resistance in series model for fouling analysis in membrane bioreactors: A Cautionary note, *Desalination and Water Treatment*, 8, 31-36.
- Chen, C. C. V., Berube, P. R., Hall, E. R., 2007, Shear profiles inside gas sparged submerged hollow fiber membrane modules, *Journal of Membrane Science*, 297, 104-120.
- Choi, J. G., Baea, T. H., Kim, J. H., Tak, T. M., Randall, A. A., 2002, The Behavior of membrane fouling initiation on the crossflow membrane bioreactor system, *Journal of Membrane Science*, 203, 103-113.
- Chung, T. H., Lee, J. H., Kim, H. G., Bae, Y. K., 2012, Effect of fouling reducing additives on membrane filtration resistance of activated sludge, *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, 34(6), 406-413.
- Fang, H. H. P., Shi, X., 2005, Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge, *Journal of Membrane Science*, 264, 161-166.
- Farquharson, A., Zhou, H., 2010, Relationships of activated sludge characteristics to fouling rate and critical flux in membrane bioreactors for wastewater treatment, *Chemosphere*, 79, 149-155.
- Field, R., Hughes, D., Cui, Z., Tirlapur, U., 2008, Some observations on the chemical cleaning of fouled membranes, *Desalination*, 227, 132-138.
- Han, X., Wang, Z., Wang, X., Zheng, X., Ma, J., Wu, Z., 2016, Microbial responses to membrane cleaning using sodium hypochlorite in membrane bioreactors: Cell integrity, key enzymes and intracellular reactive oxygen species, *Water Research*, 88, 293-300.
- Kim, M. G., Nakhla, G., 2009, Comparative studies on membrane fouling between two membrane-based biological nutrient removal systems, *Journal of Membrane Science*, 331, 91-99.
- Lim, A. L., Bai, R., 2003, Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *Journal of Membrane Science*, 216, 279-290.
- Maximous, N., Nakhla, G., Wan, W., 2009, Comparative assessment of hydrophobic and hydrophilic membrane fouling in wastewater applications, *Journal of Membrane Science*, 339, 93-99.
- Meng, F., Yang, F., 2007, Fouling mechanisms of deflocculated sludge, normal sludge, and bulking sludge in membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 305, 48-56.
- Miyoshi, T., Yuasa, K., Ishigami, T., Rajabzadeh, S., Kamio, E., Ohmukai, Y., Saeki, D., Ni, J., Matsuyama, H., 2015, Effect of membrane polymeric materials on relationship between surface pore size and membrane fouling in membrane bioreactors, *Applied Surface Science*, 330, 351-357.
- Park, T. Y., Choi, C. K., 2015, Analysis of hydrophobic membrane fouling on the COD loading rates at the state of passive adsorption in membrane bioreactor, *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, 37(3), 152-158.
- Poele, S. T., Graaf, J. V. D., 2005, Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent, *Desalination*, 179, 73-81.
- Wang, Z., Wu, Z., Tang, S., 2009, Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Water Research*, 43, 2504-2512.
- Wang, Z., Ma, J., Tang, C. Y., Kimura, K., Wang, Q., Han, X., 2014, Membrane cleaning in membrane bioreactors: A Review, *Journal of Membrane Science*, 468, 276-307.
- Zhang, J., Zhou, J., Liu, Y., Fane, A. G., 2010, A Comparison of membrane fouling under constant and variable organic loadings in submerged membrane bioreactors, *Water Research*, 44, 5407-5413.
- Zhang, Z., Bligh, M. W., Wang, Y., Leslie, G. L., Bustamante, H., DavidWaite, T., 2015, Cleaning strategies for iron-fouled membranes from submerged membrane bioreactor treatment of wastewaters, *Journal of Membrane Science*, 475, 9-21.