



하수재이용 막여과 공정에서 막오염 저감을 위한 마이크로버블 적용성 평가

Applicability evaluation of microbubble for membrane fouling reduction in wastewater reuse membrane process

이창하¹·김건엽¹·김형수¹·김지훈^{1*}·이경일²

Chang-Ha Lee¹·Geon-Youb Kim¹·Hyung-Soo Kim¹·Ji-Hoon Kim^{1*}·Kyung-Il Lee²

¹성균관대학교, ²지앤씨엔지니어링(주)

¹Sungkyunkwan University, ²G&C Engineering

ABSTRACT

This study applied microbubbles to reduce membrane fouling in wastewater reuse membrane processes, evaluated and compared the transmembrane pressure with or without the application of microbubbles and the cleaning efficiency with the application of aeration and microbubbles. In addition, this study analyzed foulants removed from the membrane surface. Changes in the transmembrane pressure of membranes with the presence or absence of microbubbles were observed. As a result, transmembrane pressure (TMP) increasing rate decreased twofold when applying microbubbles to realize stable operations. This study compared and evaluated cleaning efficiency applying aeration and microbubbles. As a result, the cleaning efficiency was 5% higher on average when applying microbubbles. In turbidity and total organic carbon (TOC), foulants were discharged when applying microbubbles twice as much as applying aeration. It is thought that particulate foulants precipitated on the membrane surface were more likely to desorb because the adhesion between the membrane surface and particle was weakened by microbubbles. Therefore, it is considered possible to effectively control membrane fouling because of the increase in cleaning efficiency when applying microbubbles to wastewater reuse membrane processes.

Key words: Coagulation, Effluent organic matter, Membrane fouling, Ozonation, Wastewater reuse

주제어: 하수재이용, 정밀여과, 막오염, 마이크로버블, 물리세정

1. 서 론

현대사회는 급속한 산업 발전과 인구 증가로 인한 수자원의 급격한 수요 증가를 초래하고 있고 불규칙적인 강우와 심해지는 가뭄 등으로 새로운 수자원을 찾을 필요성이 대두되고 있다. 이러한 물 부족 현상의 대안으로 하수처리수 재이용이 수자원의 안정적인 용

수 공급이 가능한 측면에서 대체 수자원으로써 잠재력이 매우 크고 물 순환구조 개선에 이바지하고 있다. 최근에는 재이용을 위한 하·폐수 수처리 공정에 MF (microfiltration), UF (ultrafiltration), NF (nanofiltration), RO (reverse osmosis) 등의 분리막 기술이 증가하고 있다 (Sadr Ghayeni et al., 1998). 분리막을 이용한 공정은 원수의 특성에 맞게 처리가 가능하며, 재이용수의 용도에 따른 수질 제어가 가능할 뿐만 아니라 운영의 편리성 때문에 많은 각광을 받고 있다. 하지만 하수처리수에 막여과 공정을 결합시키는데 중요한 문제는 막오염

Received 14 March 2017, revised 24 March 2017, accepted 27 March 2017

*Corresponding author: Ji-Hoon Kim(E-mail: jjtt23@skku.edu)

pp. 125-139

pp. 141+148

pp. 149-159

pp. 161-168

pp. 169-175

pp. 177-186

이라는 문제가 발생한다. 실제로 MF막을 사용하여 하수처리수를 재이용 할 경우 급격한 막오염 현상이 발생된다고 보고되었다(Roorda et al., 2005). 하수처리수는 미생물을 포함한 입자성분과 0.1~0.45 μm 크기의 콜로이드 물질, 0.01~0.1 μm 크기의 고분자 유기물 등이 다량 포함되어 있어 분리막의 막오염에 큰 영향을 미친다(Ahn et al., 1998; Te Poele et al., 2005; Laabs et al., 2006). 최근 연구에서는 막오염 물질을 제거하기 위해 전처리 공정에 마이크로 버블을 적용하여 오염 물질을 부상시켜 제거하였으며, 발생된 기포의 크기에 따라 오염물질 제거효율에 영향을 미친다고 하였다(Agarwal et al., 2011; Wen et al., 2011; Gwenaelle et al., 2017). 분리막에 막오염 제어를 위해 전형적인 세정방법으로 막표면에 과잉의 공기를 공급하여 발생한 전단력(shear force)으로 막표면에 침적된 물질들을 탈리되도록 하는 방법이 있다(Pierre et al., 2003). 본 연구는 분리막의 막오염 제어를 위해 마이크로 버블을 적용하였다. 마이크로버블이란 기포 직경이 10~수십 μm 인 기포를 말하며 수면으로의 상승속도가 매우 느릴뿐만 아니라 천천히 소멸하여 완전 용해된다. 또한 기포와 함께 입자들의 충돌 가능성을 증가시켜 부상을 쉽게 하며 마이크로버블이 붕괴하면서 입자의 표면을 세정시킨다고 보고되었다(Zhou et al. 2009). 이러한 마이크로버블을 막여과 공정에 적용하게 되면 오염물질의 부상과 함께 막표면의 오염 특성을 변화시켜 막간차압(TMP, trans membrane pressure)을 저감시킬 수 있을 것으로 기대된다. 따라서, 본 연구에서는 마이크로버블을 막여과공정에 적용하기 위해 MF 막여과 Lab-scale 실험장치를 제작하고 마이크로버블의 적용 유무에 따른 막간차압을 비교 평가하였다. 또한 폭기와 마이크로버블에 따른 세정효율 및 막면에서 제거되는 오염물질을 비교 평가하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1 분리막 및 대상원수

본 실험에 사용된 분리막은 국내에서 제조된 외압식 증공사형 정밀여과막으로 0.1 μm 의 공극크기를 가지고 있다. 분리막 모듈의 유효막면적은 0.06 m^2 이고, 250 μm 두께의 내약품성이 우수한 PVDF (polyvinylidene fluoride) 재질의 분리막을 사용하였다. 대상원수는 S대학교 하수

Table 1. Properties of the raw water used in this study

Parameters	Secondary effluent
Turbidity (NTU)	2.8~4.6
SS (mg/L)	6~8
COD _{cr} (mg/L)	5~40
SCOD _{cr} (mg/L)	0~8
T-N (mg/L)	15~20
T-P (mg/L)	2~3.5
NO ₃ -N (mg/L)	15~20
NH ₃ -N (mg/L)	0~2

처리장에서 처리된 2차 침전지 상등수를 사용하였으며, 원수의 수질은 Table 1과 같다.

2.2 실험장치

본 연구에 사용된 실험 장치는 그림 Fig. 1과 같다. MF막여과 Lab-scale 실험장치는 막여과 장치 및 마이크로버블 발생장치로 구성되었다. 막여과 장치는 회전수를 제어할 수 있는 연동펌프(Peristaltic pump, Cole-Parmer, USA)와 압력을 측정할 수 있는 전자 압력계로 구성되었다. 실험장치의 운전은 PLC (Programable Logic Controller)를 사용하여 여과, 역세, 드레인, 리필의 순서로 반복적으로 수행하도록 하였으며 실시간으로 압력, 여과유량 등의 데이터를 자동으로 저장하도록 구성하였다. 마이크로버블 발생장치는 펌프와 혼합탱크, 공기흡입밸브 그리고 노즐로 구성되어 있다. 기포발생의 원리는 펌프내부로 공기흡입 밸브를 통해 공기가 유입되고 흡입관을 통해 물이 동시에 흡입된다.

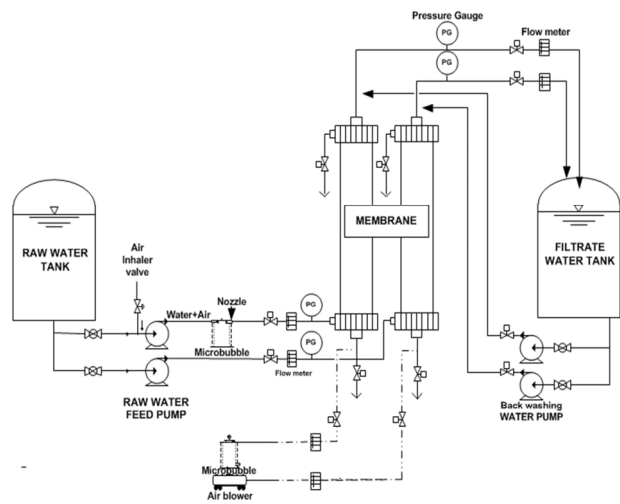


Fig. 1. Schematic diagram of microfiltration units.



펌프 내부로 각각 흡입된 물과 공기는 높은 압력으로 혼합되면서 물속에 공기가 녹아 들어간다. 그리고 혼합탱크 내부에서 물과 공기는 다시 혼합되어 가압된다. 기체-액체 혼합 상태의 가압수는 노즐을 통해서 대기압 상태로 배출되면서 압력 급강하 현상으로 인하여 마이크로 버블이 발생된다. 마이크로버블 발생장치의 압력은 4 atm으로 설정하였으며, 그때의 공기의 흡입량은 4 L/min로 설정하였다. 기포의 크기측정은 Particle size analyser (mastersizer, Malvern)를 사용하였으며 가장 많이 생성된 기포의 직경은 평균 44.8 μm 로 측정 되었다.

2.3 운전조건

막여과 시스템에서 임계플럭스는 일반적으로 투과플럭스를 단계적으로 증가시키면서 각 단계에서 막간차압의 안정성을 판단하여 결정한다. 임계플럭스는 투과능 저하가 발생되지 않는 최대플럭스 또는 그 이상에서는 오염이 관찰되지 않는 플럭스로 정의된다 (Field et al., 1995). 분리막의 임계플럭스(critical flux)를 측정하기 위해 플럭스를 40~70 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 의 조건으로 10 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 단위로 증가시켰으며 여과순서와 여과시간은 모두 동일하게 실험하였다. 임계플럭스 운전 조건은 Table 2에 나타내었다. 마이크로버블 유무에 따른 막간차압 변화를 측정하기 위해 동일한 40 $\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 플럭스에서 240시간 동안 여과(28 min)-역세(1 min)-드레인(0.5 min)-리필(0.5 min) 순서로 운전하였다. 마이크로버블 주입의 경우 원수와 함께 여과중에 막모듈 유입 배관으로 주입되며 마이크로버블을 주입하지 않은 경우는 원수만 여과되어 10일 동안 막간차압 변화를 측정하였다. 마이크로버블 유무에 따른 운전조건을 Table 3에 정리하였다. 폭기와 마이크로버블에 따른 세정효율을 평가하기 6일 동안 오염된 막모듈을

Table 2. Critical flux for operating conditions

Parameters	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4
Flux _{ave.} ($\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)	40	50	60	70
Operation mode (min)	filtration(28) / backwashing(1) / drain(0.5) / refill(0.5)			
permeate time (min)	330			
backwashing air flow rate (L/min)	4			

Table 3. Operating conditions according to presence or absence of microbubbles

Parameters	RUN1	RUN2
method	W/O Microbubble	With Microbubble
Flux _{ave.} ($\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$)	40	
Operation mode (min)	filtration(28) / backwashing(1) / drain(0.5) / refill(0.5)	
permeate time (hr)	240	
backwashing air flow rate (L/min)	4	

Table 4. Aeration / Microbubble operating conditions

Parameters	RUN1	RUN2
method	Aeration	Microbubble
flow rate (L/min)	4	
Contact Time (min)	30	90 150

설치하여 세정시간 30, 90, 150 min동안 여과저항을 측정하였다. 폭기와 마이크로버블의 주입은 막모듈 하부 드레인 배관으로 주입하였으며 폭기 적용 시 폭기량은 4 L/min 이며, 마이크로버블 적용시의 마이크로버블 유량은 4 L/min 으로 운전되었다. 운전조건은 Table 4와 같다.

2.4 분석방법

폭기 및 마이크로버블에 따른 세정효율을 파악하기 위하여 6일 동안 오염된 막의 초기 여과저항(총 여과저항(R_t))을 측정하였고, 이후 세정시간 30, 90, 150 min이 경과 할 때 마다 여과저항을 측정하여 세정효율을 산출하였다. 세정효율은 다음 식(1)에 따라 계산하였다. 또한 일정 시간 간격으로 운영을 정지한 후 막모듈 드레인 배관에서 시료를 채취하여 시간이 경과함에 따라 막 면에서 제거되는 오염물질을 분석하였다. 분석항목으로는 총 유기탄소(TOC, total organic carbons), 용존유기탄소(DOC, dissolved organic carbons), UV_{254} , 탁도 등을 측정하였다. 총 유기탄소의 측정은 Total organic carbon analyzers (TOC-LCPN, SHIMADZU)를 사용하였고, 분석 전 SYRINGE FILTER (whatman, 25 mm 0.45 μm)으로 여과 후 용존유기탄소 (DOC, dissolved

organic carbon)를 측정하여 효율을 비교하였다. UV₂₅₄ 측정은 Ultraviolet-visible spectrophotometer (DR6000, HACH)를 이용하여 분석하였으며 탁도는 Turbidimeter (2100AN, HACH)를 사용하여 측정하였다.

세정효율(%) =

$$Cleaning\ efficiency(\%) = \frac{(R_t - R_T)}{(R_t - R_m)} \times 100(\%)$$

여기서, R_t : 총 여과저항 (1/m)

R_T : 일정시간 경과 시의 여과저항 (1/m)

R_m : 분리막 고유저항 (1/m)

3. 결과 및 고찰

3.1 임계플럭스 실험결과

본 실험에서는 lab-scale 하수재이용 막여과 시스템의 임계플럭스를 도출하기 위해 40 L/m²·hr부터 10 L/m²·hr 단위로 플럭스를 단계적으로 증가시키면서 막간차압을 관찰하였고, 플럭스별 여과지속시간은 330 min이다. Fig. 2(a)는 플럭스 단계 실험에서 투과플럭스에 따른 막간차압의 변화를 나타낸 것이다. 40 L/m²·hr에서는 막간차압의 변화가 거의 나타나지 않았으며, 50 L/m²·hr 이상의 플럭스에서는 막간차압이 지속적으로 증가하는 것이 관찰되었다. Fig. 2(b)는 각 플럭스 단계에서의 막간차압 증가율 (dP/dt , kg·f/cm²/hr)을 나타낸 것이다. Fig. 2(b)에서 관찰된 바와

같이 40 L/m²·hr에서는 막간차압 증가율이 0.0003 kg·f/cm²/hr로 매우 낮은 값을 보이다가 50 L/m²·hr부터 급격히 증가하여 50, 60, 70 L/m²·hr 각각 0.0034, 0.0125, 0.0430 kg·f/cm²/hr를 나타내었다. 따라서, 임계플럭스는 막간차압의 변화가 거의 발생되지 않은 40 L/m²·hr를 선정하였다. 선정된 임계플럭스로 마이크로 버블 유무에 따른 분리막 운영 평가를 실시하였다.

3.2 마이크로버블 유무에 따른 분리막 운영 평가

평균 45 μm 크기의 마이크로버블은 막표면의 오염물에 부착하여 막면과 입자, 입자와 입자사이의 부착력을 약화시키고, 결국에는 막오염물질과 함께 부상하게 된다. 일부 연구에서는 0.1 μm 이하의 nanobubble이 존재하는 표면에는 protein의 흡착이 감소하였고, 이미 흡착된 protein도 nanobubble에 의하여 제거된다고 보고하였다(Wu et al, 2008). 다음 Fig. 3(a)에서와 같이 마이크로버블 유무에 따른 분리막의 막간차압 변화는 마이크로버블을 여과중에 주입하지 않은 것이 주입한 것에 비해 막간차압이 높게 상승하는 것을 확인할 수가 있다. Fig. 3(b)은 마이크로버블 유무에서의 막간차압 증가율 (dP/dt , kg·f/cm²/hr)을 나타낸다. 마이크로버블을 여과중에 주입한 경우에는 막간차압 증가율이 0.00014 kg·f/cm²/hr로 낮은 값을 보였으며 마이크로버블을 주입하지 않은 경우 0.00029 kg·f/cm²/hr를 나타내었다. 따라서 마이크로버블을 여과중에 주입한 경우 막간차압 증가율은 약 2배 감소되었다.

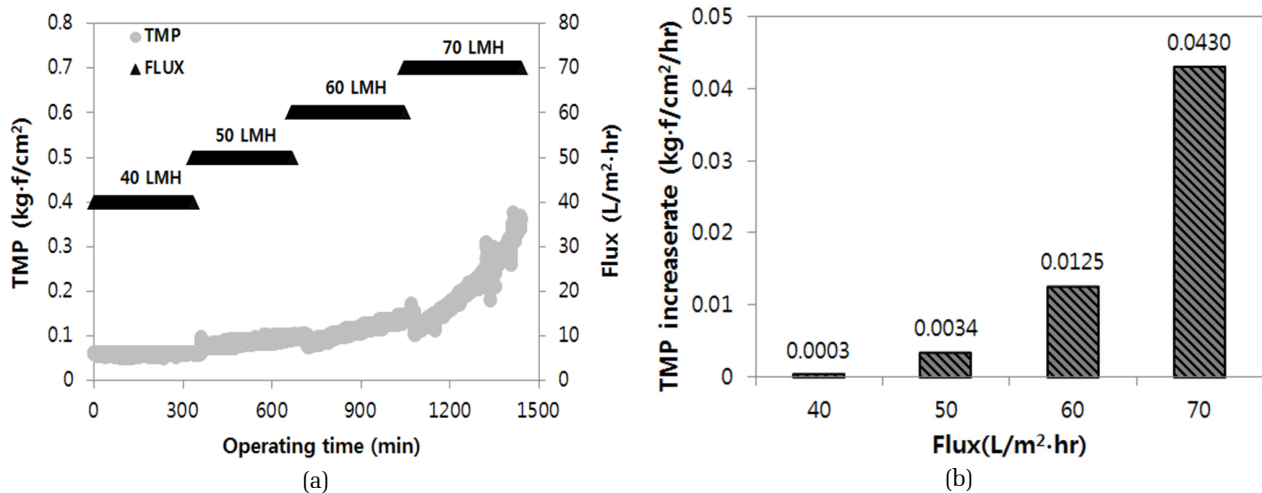


Fig. 2. Evaluation of critical flux; (a) TMP and flux changes with time and, (b) TMP increase rate(dP/dt).

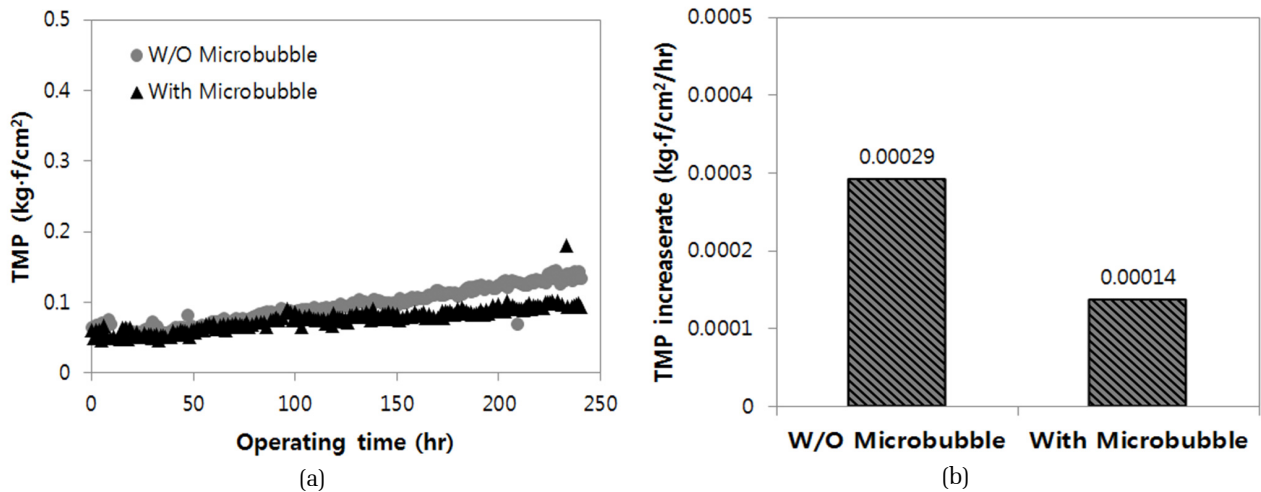


Fig. 3. Changes in TMP according to presence or absence of microbubbles; (a) TMP, (b) TMP increase rate(dP/dt).

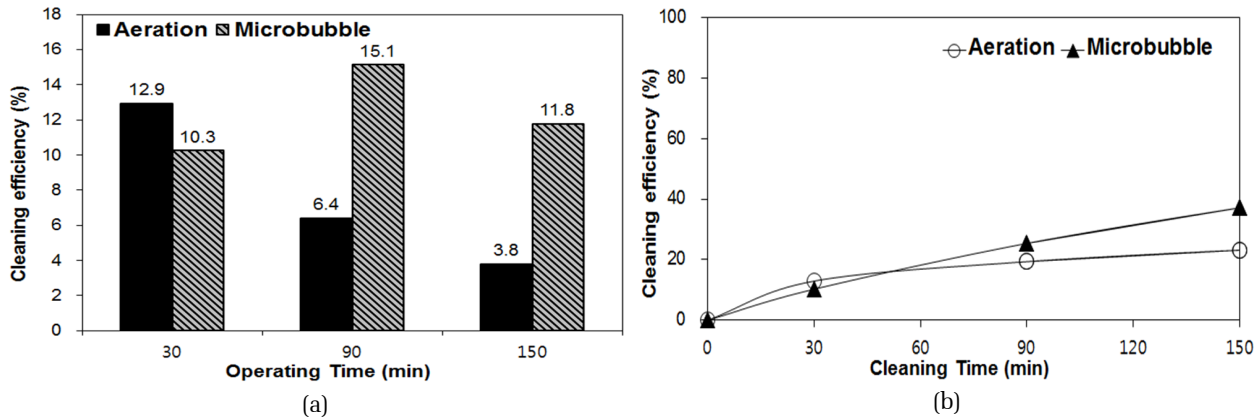


Fig. 4. Evaluation of cleaning efficiency by aeration / microbubble; (a) cleaning efficiency, (b) cumulative cleaning efficiency.

3.3 폭기와 마이크로버블 주입에 따른 세정효율 평가

세정효율을 평가하기 위해 하수처리수로 6일 동안 분리막을 운전하여 오염된 분리막을 대상으로 공기폭기와 마이크로버블 주입에 따라 세정효율을 측정하였다. 공기폭기와 마이크로버블 주입량은 4 L/min로서 동일한 유량으로 분리막 모듈 하부 드레인 배관에 주입하였으며 세정시간 30, 90, 150분 에 따라 여과저항을 측정하여 세정효율을 평가하였다.

Fig. 4(a)에서와 같이 폭기와 마이크로버블에 따른 시간별 세정효율을 나타낸 것이다. 폭기시 세정시간 30, 90, 150 min에 따라 회복되는 세정효율은 12.9%, 6.4%, 3.8%였으며, 마이크로버블 주입시 10.3%, 15.1%, 11.8%의 세정효율을 나타냈다. Fig. 4(a)의 결과를 통해 폭기 적용 시 세정시간이 높을수록 세정효

율이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 마이크로버블 적용시 30 min을 제외하고 세정시간 90 min, 150 min에서 마이크로버블의 세정효율이 폭기를 적용한 보다 증가한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4(b)에는 폭기와 마이크로버블에 따른 시간별 누적 세정효율을 나타낸다. 폭기적용시 누적 세정효율은 60 min 이후로 마이크로버블의 세정효율보다 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 마이크로버블의 세정효과는 폭기의 세정보다 평균 5 %이상 세정 효율이 향상됨을 확인할 수가 있었다. 따라서, 오염된 막에 폭기와 마이크로버블에 따른 세정효율을 비교한 결과 세정시간이 길수록 마이크로버블에 의한 세정 효과가 더 높아짐을 확인할 수 있었다. 하지만 세정시간 30 min에서는 마이크로버블을 적용한 것이 폭기의 세정효율보다 약 3% 저감되었다. 이를 보완할 방안으로

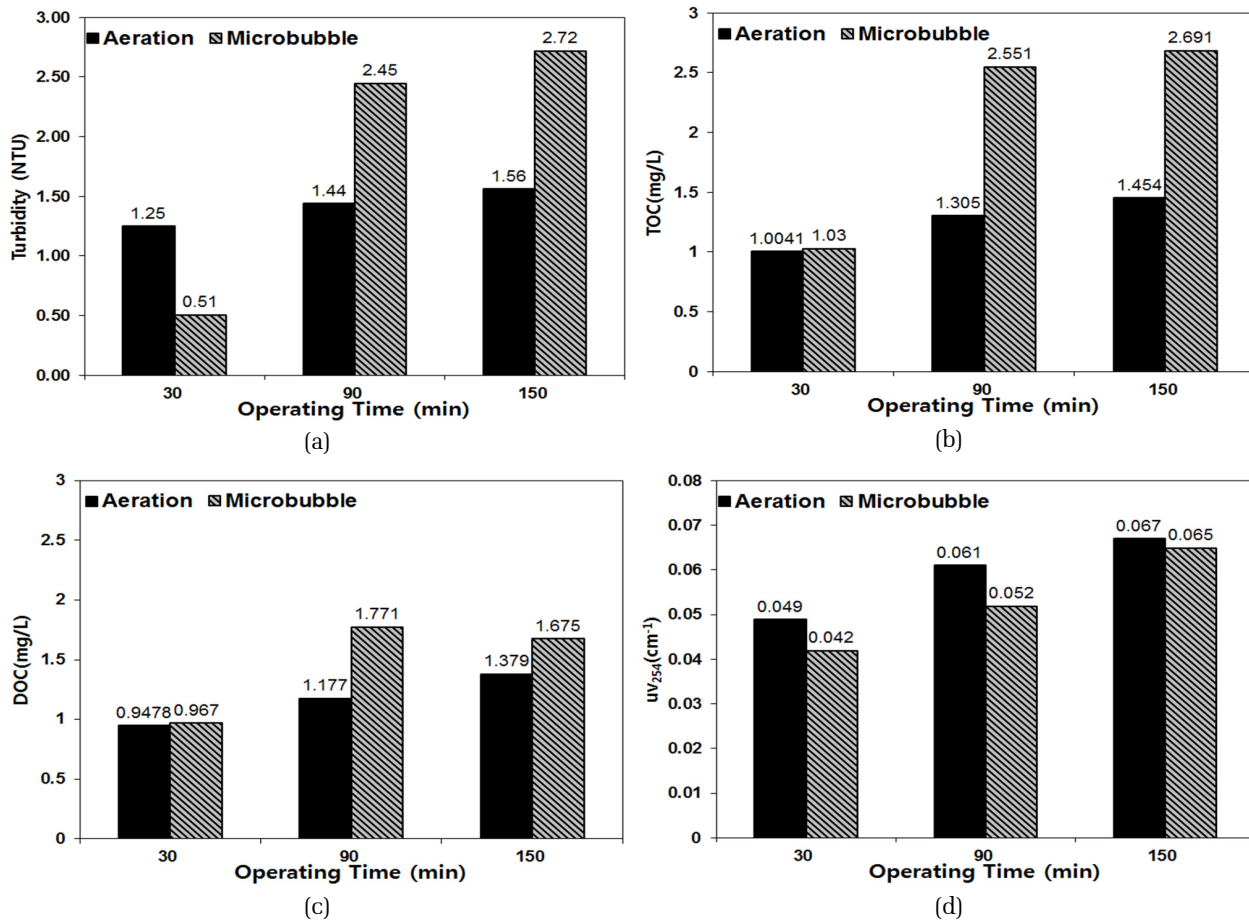


Fig. 5. Amount of effluent foulants depending on the time; (a) turbidity, (b) TOC, (c) DOC, (d) UV₂₅₄.

유지세정을 고려해볼 필요가 있다. 저농도의 약품과 함께 마이크로버블을 주입하면 막오염 층의 부착력이 약화되어 약품 침투가 용이하게 되고 보다 쉽게 막오염 물질을 제거할 수 있기 때문에 세정시간 단축과 함께 세정효율도 증가할 수 있다고 판단된다.

3.4 폭기와 마이크로버블 주입에 따른 막오염원 제거 특성 평가

본 실험에서는 하수처리수로 오염시킨 막을 폭기와 마이크로버블 적용 후 세정시간 30, 90, 150 min에 따라 분리막 모듈내로 유출되는 시료를 채취해 오염물을 분석한 결과이다. Fig. 5 에서와 같이 입자성 물질을 나타내는 탁도에서는 세정시간 30, 90, 150 min에 따라 폭기시 1.25, 1.44, 1.56 NTU, 마이크로버블은 0.51, 2.45, 2.72 NTU를 나타내었다. TOC의 경우에는 세정시간 30, 90, 150 min에서 폭기 1.004, 1.305, 1.454

mg/L 였으며, 마이크로버블 적용시 1.030, 2.551, 2.691 mg/L이었다. DOC는 세정시간 30, 90, 150 min에서 폭기 0.947, 1.177, 1.379 mg/L였으며, 마이크로버블 적용시 0.967, 1.771, 1.675 mg/L이었다. UV₂₅₄의 경우에는 세정시간 30, 90, 150 min에서 폭기시 0.049, 0.061, 0.067 cm⁻¹ 였으며, 마이크로버블을 적용한 경우에는 0.042, 0.052, 0.065 cm⁻¹을 나타내었다.

제거되는 오염물의 유기물 특성을 살펴보면 폭기와 마이크로버블의 경우에는 탁도와 TOC, DOC 모두 폭기를 행한 경우보다 마이크로버블을 행한 경우가 초기 30 min을 제외하고는 막면 오염물의 유출량이 많음을 확인 할 수 있었다. 특히 탁도와 TOC에서 폭기보다는 마이크로버블에서 많은 양이 막모듈 내로 유출되었다. 이는 막면의 오염물이 마이크로버블에 부착하여 부상한 것이 원인으로 판단된다. UV₂₅₄에서는 마이크로버블보다 폭기에 의한 유출량이 큰 것을 확인할 수 있었지만 150 min에서 모듈내 유출되는 유출량이 유사함을 확인할 수 있었다.



4. 결 론

본 연구에서는 하수재이용 막여과 공정에서 마이크로버블의 적용 유무에 따른 막간차압, 폭기와 마이크로버블 적용에 따른 세정효율 및 막면에서 제거되는 오염물질을 평가하기 위해 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 마이크로버블 유무에 따른 분리막의 막간차압 변화를 관찰한 결과, 마이크로버블을 적용한 경우에서 막간차압 증가율은 2배 감소됨으로 인해 안정적인 운전이 가능하였다.

2) 폭기와 마이크로버블에 따른 세정효율을 비교 평가한 결과, 마이크로버블을 적용한 경우에서 세정효율은 평균 5 %이상 높게 나타났다.

3) 폭기와 마이크로버블에 따른 막면의 오염물 유출량을 비교분석한 결과 폭기보다 마이크로버블을 적용한 경우 탁도와 TOC 항목에서 90, 150 min 여과 시 2배 높게 유출되었다. 이는 분리막 표면에 침적된 입자성 오염물질들은 마이크로버블에 의해 막면과 입자 사이의 부착력이 약화됨으로써 탈착 가능성이 높아진 것으로 보여진다.

따라서, 하수재이용 막여과 공정에서 마이크로버블을 적용할 경우 세정효율 증가로 인해 막오염 제어에 효과적인 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 국토교통부 지원 국토교통기술사업화 연구비(과제번호 16TBIP-C094085-02)에 의해 수행되었습니다.

References

Agarwal, A., Ng, W.J., Liu, Y. (2011). Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment, *Chemosphere*, 84(9), 1175-1180.

- Ahn, K.H., Song, K.G. (1998). Characteristics of backwashing factors in ultrafiltration for wastewater reclamation, *Korean society of water Science and Technology*, 6(1), 25-32.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B. (1995) Critical flux concept for microfiltration fouling, *Journal of Membrane Science*, 100, 259-272.
- Gwenaelle, M.P.O., Jung, J.W., Choi, Y.G., Lee, S.H. (2017) Case studies of microbubbles in wastewater treatment, *Desalination*, 403, 153-160
- Laabs, C.N., Amy, G.L., Jekel, M. (2006) Understanding the size and character of fouling-causing substances from effluent organic matter(EfOM) in low-pressure membrane filtration, *Environmental Science & Technology*, 40(14), 4495-4499.
- Pierre, L. C., Jefferson, B., Chang, I.S., Judd, S.J. (2003) Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 227(1-2), 81-93.
- Roorda, J.H., Wortel, N.C., Dalen, R. (2005) New process for treatment of organically fouled water; experiences with WWTP effluent, *Desalination*, 178, 141-148.
- Sadr Ghayeni, S.B., Beatson, P.J., Schneider, R.P., Fane, A.G., (1998) Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis(ME-RO):Preliminary performance data and microbiological aspects of system operation, *Desalination*, 116(1), 65-80.
- Te Poele, S.T., Van Der Graaf, J. (2005) Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent, *Desalination*, 179(1-3), 73-81.
- Wen, L.H., Ismail, A.B., Menon, P.M., Saththasivam, J., Thu, K., Choon N.K. (2011) Case studies of microbubbles in wastewater treatment, *Desalination and Water Treatment*, 30, 10-16
- Wu, Z., Chen, H., Dong, Y., Mao, H., Sun, J., Craig, V.S.J., Hu J. (2008) Cleaning using nanobubbles: defouling by electrochemical generation of bubbles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 328, 10-14.
- Zhou, Z.A., Xu, Z., Finch, J.A., Masliyah, J.H., Chow, R.S. (2009). On the role of cavitation in particle collection in flotation - A critical review. II, *Minerals Engineering* 22(5), 419-433.

pp. 125-139

pp. 141+148

pp. 149-159

pp. 161-168

pp. 169-175

pp. 177-186