막 손상 측정을 위한 압력손실시험의 감도에 영향을 미치는 인자

이 용 수 · 김 형 수* · 김 중 오[†]

한양대학교 건설환경공학과, *성균관대학교 수자원학과
(2017년 6월 20일 접수, 2017년 8월 29일 수정, 2017년 8월 31일 채택)

Influencing Factors on Sensitivity of Pressure Decay Test for Membrane Damage Assessment

Yong-Soo Lee, Hyung-Soo Kim*, and Jong-Oh Kim[†]

Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, 222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul, 04763, Republic of Korea

*Department of Civil and Environmental Engineering, Sungkyunkwan University, 2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea

(Received June 20, 2017, Revised August 29, 2017, Accepted August 31, 2017)

요 약: 중공사형 정밀여과(MF)와 한외여과(UF)를 포함한 가압식 막여과 시스템은 높은 수준의 병원균 제거 효율로 인해 음용수 처리에 점점 더 많이 사용되고 있다. 그러나 가압식 막여과 시스템에서 분리막의 손상으로 인한 막완결성의 문제가 발생 시 병원체가 유출될 수 있으므로, 효과적인 온라인 또는 오프라인 방식의 막 완결성 모니터링 방법을 통해 수질의 안정성을 보장하여야 한다. 최근 막 완결성 시험 중 하나인 압력손실시험(pressure decay test, PDT)이 가압식 분리막 모듈을 이용한 음용수 처리 시설에 적용되고 있다. 이 논문에서는 PDT의 기체 주입방법에 따른 세 가지 조건으로 원수 측, 여과수 측, 원수 여과수 양 방향 측 세 가지 조건을 선정 후 이에 따른 감지감도를 이론값과 실험값을 적용하여 비교하였다. 실험결과 가압되는 측의 부피와 감도는 반비례함을 확인하였고, 주입부의 반대방향에 부압을 형성 시에도 감도가 증가함을 확인할 수 있다. 즉 막 손상의 감지감도는 주입되는 부분의 체적이 작아질수록, 분리막을 경계로 유입과 여과 측의 압력차가 클수록 높아짐을 알 수 있었다.

Abstract: Pressurized membrane module systems, including hollow fiber type of Microfiltration (MF) and Ultrafiltration (UF) membranes are being increasingly used in drinking water treatment due to their high removal efficiency of pathogen. However, when fibers are damaged in pressurized membrane system, the pathogen will be able to penetrate the membrane. Therefore, it is essential to guarantee the regulatory requirements for water quality by an effective on-line or off-line condition integrity monitoring methods. Recently, pressure decay test (PDT) which is one of membrane integrity tests has been reflected to drinking water treatment plants using pressurized membrane module. In this paper, three different method were used to perform PDT and three different sensitivity values were analyzed through experiments. Three types of direct integrity test methods were applied to pressure feed side, filtrate side and bidirectional pressure decay test. The results of these experiments show that the sensitivity was increasing when the volume of pressurized gas was decreasing. The sensitivity is inversely proportional to the gas volume. Furthermore, it is desirable to increase pressure difference between feed side and permeate side in order to achieve higher sensitivity in the PDT by membrane damage.

Keywords: Membrane Integrity Test, Pressure Decay Test, Volumetric Analysis, Pressure Difference, Initial Pressure Value

1. 서 론

국내 수자원의 물 부족 현상과 더불어 취수원수의 산

업화에 의한 비점오염원 유입으로 오염이 가속화 될 것으로 예상된다. 이러한 문제점을 해결하고자 수처리 분야에서는 지속적인 발전을 도모하고 있으며, 특히 정수

[†]Corresponding author(e-mail: jk120@hanyang.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-1957-5894>)

Table 1. Membrane and Module Characteristics

Type	Hollow-fiber Type
Operating Mode	Pressurized Mode
Pore Size	0.12 μm
Specific Water Flux	18 m/d (@20°C 1 kg · f/cm ²)
Volume flow rate	4.5 m ³ /d
Inner Diameter	0.8 mm
Outer Diameter	1.1 mm
Membrane Area	0.25 m ²
Fiber No.	320 ea
Material	PVDF (Polyvinylidene Fluoride)

처리의 기술과 제반 환경은 끊임없이 변화 및 개선되고 있다[1]. 현재 막여과 공정은 지금까지 개발된 어떠한 정수처리 공정보다도 수질의 신뢰성이 높고, 자동화 운전이 가능하며 부지면적과 화학약품을 최소화할 수 있어 친환경적인 공정으로 각광을 받고 있다[2].

우리나라를 포함한 세계적으로 수처리 분야에서는 기존의 정수처리시설의 노후화와 함께 수질 및 설비유지의 문제점으로 인하여 막여과 공정이 도입되고 있다[3]. 막여과 공정이 정수처리 시설에 도입되는 가장 큰 이유 중 하나는 크립토스포리디움(*Cryptosporidium parvum*)과 지아디아(*giardia*) 등의 병원성 미생물이나 탁도에 대한 높은 제거율로 인한 안정적인 수질공급이 가능하기 때문인데, 이는 막완결성이 확보되어야만 보장할 수 있다[4]. 따라서 막여과 운전을 하는 동안 막 손상이나 파단의 발생에 대하여 막여과 공정 시스템에서 정확하게 판단할 수 있어야 한다[5]. 즉, 막여과 공정의 가장 큰 문제점은 고분자막(polymeric membrane)에 의한 절대적인 체거름이 단일경계(Singular Barrier)를 기준으로 이루어지기 때문에, 막의 손상이나 파단이 발생 시 수질에 직접적인 영향을 받게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 막여과 시설에서 손상이나 파단에 대한 감지 기법이 도입하고 있다[6].

국내의 경우 미국의 Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule (LT2ESWTR)에서 제시하고 있는 막 완결성 시험을 참고하여 off-line (막여과 운전 정지)으로 시험하는 압력손실시험(Pressure Decay Test, PDT)이 일반적으로 적용되고 있다. PDT는 공급수 측(이하 1차 측)을 기체로 가압하여 설정 압력(P_{max})에 도달한 뒤, 파단이나 막손상이 발생하지 않은 정상막의

Fig. 1. Schematic diagram of pressure decay test experiment.

압력손실률(Pressure Decay Rate; PDR)을 $PDR(Q_{\text{diffusion}})$ 이상의 $PDR(Q_{\text{diffusion+breach}})$ 로서 막 손상 확인을 하는 방법이며, 이와 관련하여 PDR과 같은 모니터링 인자에 대한 정량화 연구 성과도 보고된바 있다[7,8]. 이는 막 손상을 감지할 수 있는 최소한의 손상면적으로 PDR의 설계인자로 적용되고 있다[5]. 만약 동일한 손상 면적과 분리막 사양을 갖는 막모듈에서 감지할 수 있는 최소 감도를 높인다면 막 완결성 시험의 정확성과 생산수질의 보증 및 경제성을 확보하는 기대효과를 가질 수 있다[9].

따라서 본 연구에서는 일반적으로 막 손상 감지 방법으로 적용하고 있는 1차 측 압력손실시험에서 초기설정 압력에 대한 최적화를 도출한 뒤, 압력손실시험에서 감도에 영향을 미치는 인자로서 공급 측의 부피차이와 부압이 더해졌을 경우에 대하여 선정하였고, 1차 측 압력손실시험에서 유체거동의 물질수지를 통하여 영향인자를 도출하고자 하였다. 이를 통하여 궁극적으로 감도의 영향을 미치는 인자를 기반으로 최소 감도를 높일 수 있는 막 완결성의 PDT 수행 방법을 실험을 통하여 도출한 뒤 물질수지를 이용하여 해석을 진행하였다.

2. 연구 방법

2.1. 실험 장치

본 연구에 적용한 분리막 사양은 Table 1과 같으며, 실험 장치는 Lab scale로 모식도는, Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 초기압력설정

일반적인 막 손상 감지 방법으로 1차 측 압력손실시험에서 PDR을 모니터링하기 위한 초기압력설정(P_{test})은 *Cryptosporidium parvum*의 최소 크기의 손상 면적을 감지할 수 있는 resolution을 기준으로 US EPA에서 정의하였다[5]. 여기서 초기압력설정값(P_{test})을 식 (1)과 같이 도출하도록 제시하였다.

$$P_{test} = (d_{defect} \times \kappa \times \cos\theta) + BP_{max} \quad (1)$$

P_{test} : 최소 초기설정압력(kgf/cm²)

κ : 공극형상보정계수(무차원)

$\cos\theta$: 막 표면 장력(dynes/cm)

BP_{max} : 기체 가압에 저항을 주는 최대 역 수압 (kgf/cm²)

d_{defect} : 손상된 직경에 대한 단위보정상수

식 (1)에서의 d_{defect} 는 손상된 직경에 누출여부를 판단하기 위한 단위보정계수로써, 버블포인트 이론식의 모세관 직경크기에 3 μm 를 대입하여 얻은 값인 0.01357로 US EPA에서 제시하였다[5]. 또한 초기압력설정값(P_{test})을 산정하기 위해 κ 와 $\cos\theta$ 값으로 이론값과 경험값을 적용하고자 하였으며, 이론값은 각각 극한값을 적용하여 κ 는 0~1의 범위로서 구형에 가까운 값인 1을 적용하고 $\cos\theta$ 는 반친수성인 막 특성을 가정하여 60°로서 이론적 초기압력설정(P_{test} 이론) 값을 설정하도록 제안하였다[5]. 하지만 분리막별 고유특성의 차이가 있으므로 $\cos\theta$ 값을 “KSV, sigma701, Dynamic contact angle”의 기기분석을 통하여 대입함으로써 막 고유특성을 고려한 경험적인 초기설정압력값(P_{test} 경험)을 산정하였다. 또한 압력손실시험에서 기체 가압이 높을수록 PDR이 커지므로 정상상태에서 확산이 일어나기 전까지 단계적으로 압력을 높여 초기압력설정값(P_{max})을 도출하여 초기압력설정값을 이론값과 경험값 및 P_{max} 중 가장 높은 값으로 본 연구의 압력손실시험에 적용하였다.

2.3. 감도해석을 위한 물질수지 산정

압력손실시험에서 막 손상 감지 감도가 막여과 공정 계열이나 유닛 구성설계에 반영되며 경제성과 신뢰성에 직결되기 때문에 일반적인 1차 측 압력손실시험에 대한 Mass Balance를 수립하였다. 기체를 이용한 PDT 수행에 있어서 가압되는 기체와 분리막 손상이 됐을 경

우 빠져나가는 기체의 성상과 그 누출량이 같다는 가정하에 Boyle's law와 Gay-Lussac's law를 근간으로 이상기체상태방정식을 이용하여 다음과 같이 감도에 영향을 주는 인자를 도출하였다[10].

$$PV = nR_u T \quad (2)$$

P : 절대압력(Pressure)

V : 체적(Volume)

n : 기체 몰수(Number of moles)

R_u : 범용 기체 상수(Universal gas constant)

T : 절대온도(Temperature)

이상기체상태방정식인 식 (2)에서와 같이 PDT는 닫힌계(closed system)에서 1차 측으로 가압된 기체는 분리막 손상 시 누출되는 기체도 같은 성상의 기체이기 때문에 n, R_u , T는 같다고 가정하여 식 (3)으로 나타내었다.

$$P_{1차측} V_{1차측} = P_{2차측} V_{2차측} \quad (3)$$

$P_{1차측}$: ΔP_{time}

$V_{1차측}$: Pressurized air volume

$P_{2차측}$: atm.

$V_{2차측}$: Air leakage(β) $\times$ PDT time(T)

$$\Delta P \times V_{1차측} \times \alpha = \text{대기압} \times (\beta \times T) \quad (4)$$

1차 측 압력손실시험을 수행할 때 ΔP 는 압력계의 최저감도한계값, α 는 P_{max} 까지 가압하는 모듈수를 말하고, β 는 손상된 막으로 시간에 따른 누출공기량(L/min)과 T(min)의 압력손실시험 시간과의 관계로 질량을 나타낼 수 있다[10]. 위의 식 (3)에서 $V_{2차측}$ 이 같을 경우 $P_{1차측}$ 의 PDR과 $V_{1차측}$ 은 반비례하므로, 식 (4)의 $V_{1차측}$ 이 작아진다고 가정하였을 때 α 값은 증가한다. 이는 PDR이 높을수록 계열당 더 많은 모듈수를 감지할 수 있다는 의미이며 동시에 막 손상 감지감도가 높아졌다고 판단할 수 있는 근거이다.

또한 위와 같이 기체를 가압하는 체적에 반비례하는 물질수지와 Fig. 2에서 보는 바와 같이 동일한 체적에서 절대압력 커짐에 따라 기체가 누출되는 압력손실률이 커지는 비례관계도 성립되는 것을 알 수 있다. 따라

Fig. 2. Diagram of pressure decay test under absolute pressure.

서 1차 측과 2차 측 압력손실시험은 한쪽 방향에서 가압되는 초기설정압력($P_{\max}$)으로 (+) $P_{\max}$ 에서 대기압으로 수렴하는 PDR이 형성되는 원리이지만, 본 연구를 통하여 해석한 감도 인자를 적용하여 손상된 부위로 누출되는 공간에서 부압(Vacuum)을 형성시켜 양방향 구동력이 가해진다면, 가압된 기체의 (+)압력과 부압을 형성시켜 (-)압력과 차이로 나타낼 때 절대압력은 한 방향으로 커지되면서 높은 압력손실을 형성할 것으로 판단되어 진다.

2.4. 체적변화와 절대압력 변화에 따른 압력손실시험 방법
본 연구에서는 일반적으로 적용하고 있는 1차 측 압력손실시험에 대한 PDT 감도의 물질수지를 통하여, 기체에 가압되는 체적에 반비례하며 절대압력과 압력손실률이 비례한다는 것을 검증하고자 하였다. 이에 따라서 압력손실률과 가압되는 체적의 반비례를 도출하는 시험방법은 공급수 측 및 여과수 측에서의 기체 주입에 따른 압력손실시험을 수행하였으며 그 체적비는 6.3 : 1이다. 절대압력과 압력손실률의 비례시험은 1차 측과 양방향 압력손실시험 방법을 고안하여 압력손실률을 비교 평가하였다[8].

Fig. 7과 같이 400 μm 의 핀홀 형태로 손상을 일으킨 상태에서 1차 측 압력손실시험은 공급수 측으로 $P_{\max}$ 까지 기체 가압을 한 뒤, 임의의 손상 부위로 누출되는 기체는 2차 측 즉, lumen 안쪽으로 버블을 형성하여 누출되게 되는데 이와 같이 압력손실시험을 수행하는 동안 공급수 측에 설치된 압력계의 압력손실률을 측정하였다. 감도가 체적과 반비례하는 2차 측 압력손실시험은 여과수 측으로 $P_{\max}$ 까지 기체 가압을 한 뒤, 손상 부

Fig. 3. Schematic diagram of feed side pressure decay test.

Fig. 4. Schematic diagram of filtrate side pressure decay test.

Fig. 5. Schematic diagram of bidirectional pressure decay test.

위로 누출되는 기체는 1차 측 즉, lumen 바깥쪽으로 버블을 형성하여 누출되게 되는데 이 과정동안 2차 측에 설치된 압력계의 압력손실률을 측정하였다. 또한 절대압력과 압력손실률의 비례관계를 성립시키고자 하는 양방향 압력손실시험은 1차 측으로 $P_{\max}$ 까지 기체 가압을 한 뒤, 이어서 2차 측으로 정량펌프를 이용하여 부압을 형성시킴으로서 1차 측의 압력손실률을 측정하였다. 다음의 Figs. 3, 4, 5는 3가지 압력손실시험 방법의 개략도와 가-액 흐름거동에 대한 모식도를 나타내었다.

Fig. 6. Result of contact angle of raw membrane.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기설정압력 최적화 및 정량화 결과

본 연구에서 압력손실시험의 기체주입 위치에 따른 Figs. 3, 4, 5 방식에 대한 초기설정압력값은 P_{test} 이론, P_{test} 경험, P_{max} 로 Table 4와 같다. χ 는 1로 가정하였으며[3], P_{test} 이론값에서 θ 는 제막사의 정보가 확실하지 않을 경우 보수적인 값으로 0을 사용하였고, P_{test} 경험값에는 동접촉각 측정장치를 사용하여 증류수의 5 mm 깊이까지의 표면장력의 receding 값들의 평균인 69.26° 를 적용하였다.

또한 P_{max} 산정에 있어서 압력을 서서히 올려가며 정상상태의 분리막에서 공극유로에 형성되는 표면장력에 의한 공률반경을 초과하여 확산에 의한 압력손실이 일어나기 전의 버블포인트값을 Fig. 8과 같이 결과를 도출하였다. 단, 각각의 초기압력설정값에서 Lab scale인 만큼 BP_{max} 에 대한 영향은 미소부분이기 때문에 동일하게 배제하였으며, 총 12회의 PDT 수행 횟수에 따른 PDR결과이다.

따라서 압력손실시험의 감도 영향인자 비교 평가를 위한 최적 초기설정압력 산정 결과에서 P_{test} 이론, P_{test} 경험, P_{max} 값은 각각 0.792 kgf/cm^2 , 0.351 kgf/cm^2 , 1.900 kgf/cm^2 의 값을 나타내었다. 여기서 식 (3)과 같이 기체가 가압되는 체적이 작거나 가압된 기체의 압력이 클수록 PDR 감도가 크다는 결과를 예측할 수 있으므로 체적과 압력이 반비례한다고 판단할 수 있다. 또한 FE-SEM 촬영을 통하여 임의의 막 손상인 Pin-hole image와 손상 크기는 구형으로 가정하였을 때 약 $400 \mu\text{m}$ 임을 Fig. 7과 같이 나타내었으며, 동일한 막 손상으로 Fig. 8과 같

Fig. 7. A membrane defect image by FE-SEM.

Fig. 8. P_{max} value of membrane initial condition.

이 압력손실시험의 초기설정압력으로 적용한 결과를 Table 2에 나타내었다. 이와 같은 결과로 체적과 절대압력 변화에 따른 서로 다른 압력손실시험 평가에 있어서 초기압력설정값으로 막 손상에 대한 감지 감도가 가장 높은 P_{max} 로 동일하게 적용하였다.

3.2. 막 손상에 대한 압력손실시험 감도 평가

위의 3.1에서 정량화한 초기압력설정을 바탕으로 손상된 막에 대한 PDT 감도를 높이기 위하여 체적변화에

Table 2. PDR Values for Initial Pressure Determination

Cycle	$P_{\text{test,empirical}}$	$P_{\text{test,theory}}$	P_{max}
	0.35 kgf/cm ²	0.79 kgf/cm ²	1.9 kgf/cm ²
Initial	6.120	10.860	20.796
1	8.760	13.980	21.42
2	9.450	14.478	21.444
3	7.020	12.900	24.810
4	7.110	12.438	24.408
5	9.120	13.878	21.060
6	8.370	13.458	20.700
7	7.956	14.706	24.408
8	8.172	14.676	25.338
9	8.376	14.334	23.256
10	7.866	14.442	24.492
11	8.184	14.082	24.408
12	7.794	14.430	25.356

Table 3. Sensitivity Comparisons of PDR Values Applied to Three Types PDT

Elapsed Time (sec)	Pressure Decay value (kgf/cm ²)		
	PDT	F-PDT	Bi-PDT
0	1.900	1.900	1.900
1	1.797	1.658	1.788
2	1.693	1.553	1.667
3	1.573	1.273	1.526
4	1.474	1.174	1.369
5	1.351	1.151	1.283
6	1.268	1.000	1.165
PDR _{AVG}	6.5%	10.1%	7.8%

Fig. 9. Result of pressure decay rate by volume changes. **Fig. 10.** Result of pressure decay rate by absolute pressure changes.

따라 1차 측 압력손실시험(Pressure Decay Test; PDT)과 2차 측 압력손실시험(Filtrate side Pressure Decay Test; F-PDT)을 수행한 결과와 절대압력에 따른 1차 측 압력손실시험과 양방향 압력손실시험(Bidirectional Pressure Decay Test; Bi-PDT)을 비교 평가한 결과를 Figs. 9, 10에 나타내었다. 그리고 압력손실률을 수치화하여 Table 3에 나타내었다. 여기서 Bi-PDT는 막이 손상된 상태에서 초기설정압력까지 도달한 뒤 기체 주입이 끝난 후 부압을 곧바로 일으켜 압력손실률을 확인하였다.

기존의 PDT의 평균 압력손실이 6.5%에서 F-PDT, Bi-PDT가 각 10.1, 7.8%로 증가하였는데 이는 식 (4)에서 언급한 바와 같이 감지할 수 있는 계열당 모듈수가 증가하므로 더 고감도인 결과로 판단할 수 있다. F-PDT의 경우 기체가 주입되는 부분의 체적이 감소하여 PDR이 증가함에 따라 감도가 증가하였다. Bi-PDT의 경우 여과 측 방향의 부압이 더해져서 식 (4)의 β 인 기체누출량이 증가하여 PDR이 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 분리막을 이용한 막여과 정수처리시설에서 분리막 손상 감지방법인 압력손실시험 방법과 감도를 향상시키고자 다음과 같이 감도 영향인자의 관계 및 결과 해석을 위한 고려사항을 정리하였다.

첫 번째로, 분리막 압력손실시험의 감지감도 영향을 주는 인자를 파악한 결과, 기체의 체적의 변화량과 압력 손실 감도를 극대화하기 위한 절대압력이 감지감도에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

두 번째로, 압력손실시험에서 분리막 자체의 물성과 내구성을 고려하여 분리막 형태나 환경적인 영향에 적합하도록 초기설정압력을 결정해야 할 필요성이 있다.

마지막으로, 압력손실시험에서 기체의 체적변화에 따라 감도 차이가 선형적으로 반비례하는 결과를 보였다. 이 결과를 실증 막모듈에 적용하였을 때, 분리막의 물성을 고려하거나 bubble point가 일어나기 전의 압력을 고려하여도 압력손실률의 값을 동일하게 얻을 수 있다고 판단된다.

감 사

본 연구는 연구재단 “NRF-2017R1D1A1B03036088”으로 지원 받은 과제입니다.

Reference

1. M. L. Pype, B. C. Donose, L. Martí, D. Patureau, N. Wery, and W. Gernjak, “Virus removal and integrity in aged RO membranes”, *Water Res.*, **90**, 167 (2016).
2. A. Liden, E. Lavonen, K. M. Persson, and M. Larson, “Integrity breaches in a hollow fiber nanofilter-Effects on natural organic matter and virus-like particle removal”, *Water Res.*, **105**, 231 (2016).
3. K. Farahbakshs and D. W. Smith, “Estimating air diffusion contribution to pressure decay during membrane integrity tests”, *J. Membr. Sci.*, **237**, 203 (2004).
4. O. Ferrer, R. Casas, C. Galvan, F. Lucena, A. Vega, O. Gibert, J. Jofre, and X. Bernat, “Challenge tests with virus surrogates: an accurate membrane integrity evaluation system?”, *Desalination and Water Treat.*, **51**, 25 (2013).
5. USEPA, “Membrane Filtration Guidance Manual”, USEPA 815-R-06-009 (2005).
6. J. Naismith, “Membrane integrity-direct turbidity measurement of filtrate from MF membrane modules at an operating potable water treatment plant”, *Desalination*, **179**, 25 (2005).
7. J. H. Lee, S. K. Hong, H. C. Hur, K. J. Lee, and Y. J. Choi, “Sensitivity analysis of initial pressure and upper control limit on the pressure decay test for membrane integrity evaluation”, *Sujil Bojeon.*, **179**, 793 (2008).
8. H. Guo, Y. Wyart, J. Perot, F. Nauleau, and P. Moulin, “Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review”, *Water Res.*, **44**, 41 (2010).
9. S. J. You, H. W. Ahn, S. H. Park, J. L. Lim, S. C. Hong, and P. I. Yi, “The study on optimum operation conditions of ceramic MF membrane process in Y water treatment plant”, *Membr. J.*, **24**, 201 (2014).
10. S. Wang, X. Lu, N. Zhou, W. Xiong, Q. Zhang, and Z. Yang, “Quantification of the defect size of ultrafiltration membrane system using mathematical model”, *Desalination*, **367**, 172 (2015).

KCS I