

막 오염 저항성이 우수한 나노 소재 정밀 여과막의 특성 연구

최정환[†], 이정빈, 김인철^{*}

(주) 원일티엔아이, ^{*}한국화학연구원 분리막 다기능소재연구센터

A Characterization of the Nano-material MF Membranes with Excellent Fouling Resistance

Jeong-Hwan Choi[†], Jeong-Been Lee, In-Chul Kim^{*}

Wonil T&I Co. Ltd, 105-3Na, Shiwha Industrial Complex, Shiheung, Kyunggi, Korea

^{*}Membranes and Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

1. 서론

산업발전에 따른 수질의 악화와 환경기준의 강화로 인한 오폐수처리 시스템 개발 즉, 오폐수로부터 고도의 수질이 요구되는 산업용수의 생산에 대한 필요성이 절실히 요구되어지고 있다.

현재 오폐수 처리 방법으로는 생물학적 처리방법과 물리화학적 처리방법 및 이 방법들을 혼성한 혼성 처리방법 등이 활용되어지고 있다. 특히 기존의 처리방법들 중 널리 사용되어지고 있는 활성 슬러지법(activated sludge), 산화구법(oxidation pitch), 장기폭기법 등의 경우 비효율성 및 강화된 환경기준에 대한 부적합성 등과 같은 많은 단점들을 갖고 있다.

따라서 현재 새로운 처리방법으로 혼성법이라 할 수 있는 침지형 막 분리(membrane bioreactor, MBR) 공정이 다양한 분야에 적용되어지고 있다. MBR 공정은 분리막에 의해서 고액분리가 이루어지기 때문에 처리수질이 종래의 활성슬러지 시스템보다 우수하고 유출수가 슬러지의 침강성에 의존하지 않고 막 여과에 의해 슬러지와 부유고형물의 유출이 발생하지 않으므로 슬러지 팽화 등이 운전상의 문제에 상관없이 부유고형물이 없는 깨끗한 유출수를 안정적으로 얻을 수 있다. 또한 기존의 활성슬러지 시스템보다 미생물의 농도를 높게 유지할 수 있으므로 처리 효율을 높일

수 있고, 고액분리에 필요한 2차 침전지가 필요치 않으므로 부지면적도 줄일 수 있어 소규모화를 꾀할 수 있다. 막결합형 활성슬러지 시스템 방식을 채택하여 폐수처리를 하면 안정적인 고도처리를 할 수 있을 뿐 아니라 특별한 3차 처리 없이도 처리수를 직접 재이용할 수 있다는 장점이 있다.

하지만 MBR 공정에서 가장 문제시되는 부분은 막 오염을 원활하게 제어하는 것이다. 막 오염에 영향을 미치는 인자는 분리막 자체의 성질, 운전 조건, 활성슬러지의 성질 등이 있다. 본 연구에서는 막 오염 저항성이 뛰어난 나노 입자를 분리막 표면에 함침시 MBR 공정에서 막 오염이 훨씬 적게 일어나는 것을 확인하였으며 이를 바탕으로 현장에 적용하여 막 오염 저항성을 테스트하였다.[1~4]

2. 실험

0.1~0.3 μm 의 기공크기를 갖는 정밀여과막을 제조하기 위하여 고분자로는 폴리술폰을 사용하였으며 미생물에 대한 저항성을 갖는 나노입자는 20nm 입자크기를 갖는 티타니아를 사용하였다. 나노입자가 함유된 고분자용액을 제조하기 위하여 NMP, MC, PEG 600, BYK 190를 섞은 후 1시간 가량 교반하여 나노입자의 분산을 용이하게 하였다. 나노입자가 함유된 정밀여과막을 막결합형 생물학적 처리공정에 적용하여 미생물에 의한 막오염 현상을 살펴보았다

분리막 모듈은 3개를 장착하여 나노입자의 함량에 따른 각각의 투과속도의 감소율을 비교하였다. 미생물은 플록을 형성하는 박테리아와 사상성 박테리아가 혼합된 활성슬러지를 이용하였으며 활성슬러지는 시흥시의 오폐수처리장에서 채취하였다. 폐수는 모델폐수를 제조하여 사용하였다. 유기물로는 glucose를 사용하여 COD로 1000 ppm을 맞추었다. COD : N : P 는 100 : 10 : 1의 비율로 제조하였으며 MgSO_4 를 보조제로 사용하였다. pH를 중성으로 조절하기 위해서 NaHCO_3 를 첨가하였다. N과 P의 제조원으로는 NH_4Cl 과 KH_2PO_4 를 각각 사용하였다. 컴프레서를 이용하여 산소를 계속 공급하여 폭기조를 운영하였고 DO 농도는 5~7ppm을 유지하였다. 폭기조의 부피는 40L로 고정하였다. HRT (hydraulic retention time)은 24hr로 고정하였고 SRT (sludge retention time)는 20days로 고정하였다. HRT를 맞추기 위하여 분리막으로 일정량을 제거시켰고 SRT를 맞추기 위하여 슬러지를 하루에 2L씩 버려서 고정하였다. BOD 용적부하와 BOD 슬러지부하는 각각 $0.5 \text{ kg} \cdot \text{BOD}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 와 $0.15 \text{ kg} \cdot \text{BOD}/\text{kg} \cdot \text{MLSS} \cdot \text{day}$ 로 맞추었다. 투과수는 정량펌프를 이용하여 일정량을 채취하였으며 COD meter를 이용하여 투과수의 수질을 측정하였다.

운전 조건은 운전과 휴지 기간을 각각 8분과 2분으로 나누어서 측정하였고 폭기량은 5.0L/min으로 고정하였다.

초기 미생물 박테리아에 대한 유기물 부하량을 줄이기 위하여 초기 3일 동안 운전을 유기물 500ppm으로 희석하였다.

3. 결과 및 토론

그림 1은 티타니아 첨가량을 0%, 6%, 12%로 각각 변화시켜 막을 제조하여서 실제 MBR 공정상에서 운전시켜 막오염 현상을 투수량의 변화로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 티타니아의 함량이 증가할수록 시간에 따른 투수량의 감소가 작음을 알 수 있다. 따라서 티타니아의 첨가가 막오염 감소에 큰 영향을 미치며, 막 내의 티타니아의 농도가 증가할수록 막오염 감소효과가 크다는 것을 말한다.

그림 2는 티타니아를 포함한 막과 그렇지 않은 막의 COD 및 SS 제거 효율을 나타낸 것이다. 모델 폐수의 COD는 1000 ppm으로 고정한 후 제거 효율을 관찰한 것이다. 티타니아를 포함한 막과 그렇지 않은 막의 COD 제거 효율이 오차범위 내에서 비슷한 결과를 얻었다. 이것으로 막에 포함된 티타니아가 미생물의 활성에 크게 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다.

그림 3은 폭기량에 따른 미생물의 농도변화를 나타낸 것이다. 막 오염에 의한 투수량의 감소를 막기 위해서 일반적인 막결합형 활성슬러지 공법에서는 과도한 폭기를 해주게 되는데, 이러한 과도한 폭기는 미생물 플럭을 깨트리는 원인이 돼 전체적인 시스템의 효율을 감소시키는 원인이 된다. 그림에서 볼 수 있듯이 폭기량이 증가하면 플럭이 깨져 MLSS가 감소하게 된다. 따라서 시스템적인 측면보다는 막 소재측면에서 막오염을 감소시키는 노력이 필요하다고 할 수 있다.

그림 4는 실제 막결합형 생물학적 처리공정에 나노소재 분리막과 일반 분리막을 설치하여 시간에 따른 투수량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯 나노소재 분리막의 막오염에 의한 투수량의 감소가 월등히 적음을 알 수 있다. 또한 시간에 따른 감소도 전체 투수량 변화의 기울기가 일반 분리막보다 매우 작음을 알 수 있다. 결국 나노소재 분리막은 흡입시간을 길게 유지하고 휴지 시간을 짧게 유지할 수 있으므로 해서 생산성을 높일 수 있고, 화학적 세척과 같은 과격한 조건의 처리 주기를 늘릴 수 있어 막 수명을 크게 연장시킬 수 있는 장점을 가지고 있다고 할 수 있다.

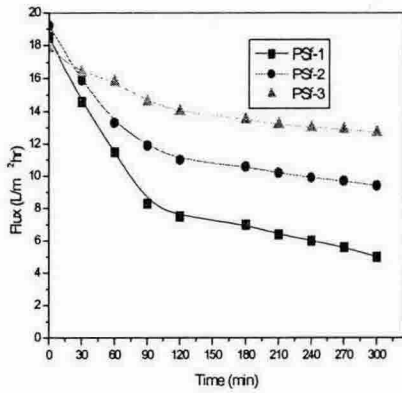


Fig 1. anti-fouling effect according to nano-material addition

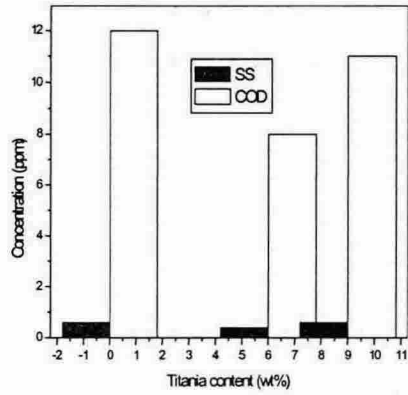


Fig 2. Water quality variation according to nano-material addition

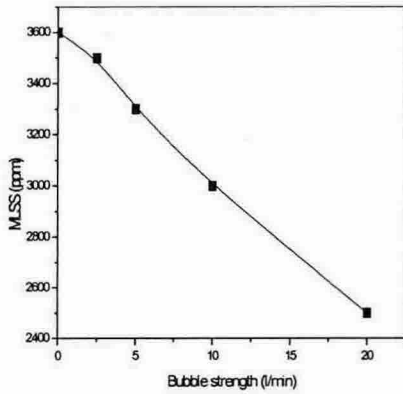


Fig 3. MLSS variation with bubble strength

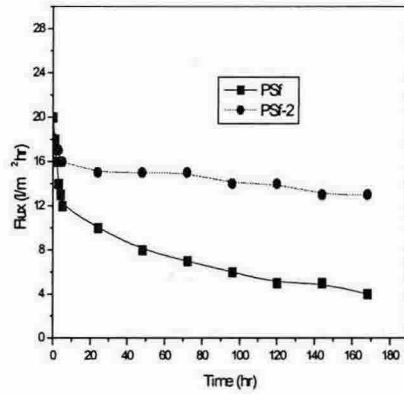


Fig 4. Long-term test in pilot plant

4. 참고 문헌

1. Y. Shimizu, Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment, Water Res., 30, 2385, 1996.

2. A. G. Fane, Membranes for water production and wastewater reuse, *Desalination*, 106, 1, 1996.
3. H. Kishino, H. Ishida, H. Iwabu and I. Nakao, Domestic wastewater reuse using a submerged membrane bioreactor, *Desalination*, 106, 115, 1996.
4. T. Ueda, K. Hata and Y. Kikuoka, Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor, *Water Res.*, 31, 489, 1997.