

막 오염 저항성이 우수한 나노 소재 정밀 여과막의 특성 연구

최정환[†] · 이정빈 · 김인철*

(주) 원일티엔아이, *한국화학연구원 분리막 다기능소재연구센터
(2005년 10월 26일 접수, 2005년 12월 28일 채택)

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

Jeong Hwan Choi[†], Jeong Bin Lee, and 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

(Received October 26, 2005, Accepted December 28, 2005)

요약: MBR 공정에서 가장 문제시되는 부분은 실제 공정상에서 막 표면에 오염이 발생하는 문제이다. 일반적으로 막 오염은 활성 슬러지들이 막 표면에 퇴적되어서 일어나며 이로 인해 심각한 투과 유량의 감소를 야기하게 된다. 본 연구에서는 막 오염 저항성이 뛰어난 나노 입자를 분리막 표면에 함침시켜 MBR 막을 제작하였으며 이 입자들은 막 표면에서 활성 슬러지들이 쉽게 달라 붙지 못하는 역할을 수행하게 된다. 즉, 뛰어난 투수량을 지닌 정밀여과막에 나노 입자를 첨가함으로써 실제 MBR 공정에서 막 오염을 저감시킴으로서 투수량을 보전할 수 있게 하였다. 이들을 이용하여 MBR 공정에서 막 오염이 훨씬 적게 일어나는 것을 확인하였으며 이를 바탕으로 현장에 적용하여 막 오염 저항성을 확인하였다.

Abstract: In the MBR process, the membrane fouling occurs seriously on the membrane surface. In general, the membrane fouling is attributed to factors such as deposition or adhesion of sludge floc. The occurrence of fouling is a main cause of a decrease in membrane module flux. At this study, our MBR membrane is manufactured by nano-particle with excellent anti-fouling character. The fine nano-material which can repel the sludge floc from the membrane surface is distributed in the membrane surface. We confirm anti-fouling effect, test continuously in the pilot site.

Keywords: MBR, nano-material, membrane fouling, fouling resistance

1. 서론

UN에 의해 물 부족 국가군으로 분류되어지고 있는 우리나라의 경우 수자원 장기 종합계획에 의하면 2011년부터는 연간 20억 톤의 물이 부족하게 될 것으로 전망되어지고 있다. 또한 산업발전에 따른 수질의 악화와 환경기준의 강화로 인한 오폐수처리 시스템 개발 즉, 오폐수로부터 고도의 수질이 요구되는 산업용수의 생산에 대한 필요성이 절실히 요구되어지고 있다. 현재 오·폐수 처리방법으로는 생물학적 처리방법과 물리화학적 처리방법 및 이 방법들을 혼성한 혼성(hybrid)처리방법 등이 활용되어지고 있다. 특히 기존

의 처리방법들 중 널리 사용되어지고 있는 활성 슬러지법(activated sludge), 산화구법(oxidation ditch), 장기 폭기법 등의 경우 비효율성 및 강화된 환경기준에 대한 부적합성 등과 같은 많은 단점들을 갖고 있다. 따라서 현재 새로운 처리방법으로 혼성법이라 할 수 있는 침지형 막분리(membrane bioreactor, MBR)공정이 다양한 분야에 적용되어지고 있다. 현재 많은 연구가 진행되고 있는 막 분리 활성슬러지 공정은 종래의 활성슬러지 공정보다 처리 효율이 높고 공정의 안정성과 신뢰성이 높으며, 공정 운전 및 유지 관리가 비교적 간단하고 협소한 공간에도 설치가 간단하다는 장점이 있어 연구개발이 활발히 진행되고 있다[1,2].

현재 MBR 공정에 적용되어지고 있는 분리막의 경우 일반적으로 정밀여과막(MF) 정도의 기공크기를 갖

[†]주저자(e-mail : cjh2525@hanmail.net)

는 중공사(hollow fiber), 관(tubular) 또는 평판(plate) 형태의 분리막으로 내구성이 우수한 polypropylene (PP), polyethylene (PE) 및 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 와 같은 소재로 이루어져 있다. 수처리용 분리막임에도 불구하고 막 소재가 소수성 고분자로 이루어진 이유는 공정상 발생하는 막오염(fouling) 즉, 미생물 블럭 등에 의해 형성되는 막오염이 전체 공정의 효율에 미치는 영향이 매우 심각하기 때문이다. 따라서 앞에서 언급한 소재들 즉, 비록 소수성이지만 내구성이 우수한 고분자를 사용함으로써 물리적, 화학적 처리 등을 통해 막 오염을 최소화하고자 하는 노력들이 다양하게 이루어지고 있다.

특히 막오염을 최소화하기 위한 물리적 처리방법으로는 대부분 역세척(backwashing)과 공기세정(aeration) 방식을 사용하고 있으나 이러한 처리방법 역시 과도한 에너지 소모와 함께 막의 수명을 저해하는 원인이 되고 있다[3-7]. 따라서 이러한 관점에서 본 연구과제에서 개발한 분리막은 막 표면에서 미생물 블럭 형성을 차단함으로써 막 오염을 원천적으로 방지하고 따라서 그에 따른 과도한 역세척이나 공기세정에 의한 에너지 소비를 최소화하고 막의 분리 효율 및 수명을 향상시킬 수 있는 획기적인 침지형 분리막이라 할 수 있다.

따라서 본 연구과제에서 개발한 막 오염 저항성을 지닌 침지형 분리막은 실제 MBR 공정에서 가장 큰 문제점인 막 오염으로 인한 투과량의 감소를 획기적으로 해결할 수 있으며 이로 인해 막 수명 연장 및 투과량의 안정 및 운전 효율을 가져올 거라 여겨진다.

2. 실험

2.1. 재료

0.1~0.3 μm 의 기공크기를 갖는 정밀여과막을 제조하기 위하여 상전환법을 이용하였으며, 고분자로는 폴리술폰(P6010, 바스프)을 사용하였다. 미생물에 대한 저항성을 갖는 나노입자는 20 nm 입자크기를 갖는 티타니아(P25, 테구사)를 사용하였다. ZnO나 Fe_2O_3 등은 상용화되어 있는 입자의 크기가 대부분 100 nm 이상이고 티타니아에 비해서 고가이므로 경제적인 측면에서 배제시켰다. 또한 ZnO나 Fe_2O_3 등은 나노입자의 크기가 100 nm 이상이므로 고분자 용액에 함유시켜서 제조할 경우 입자들이 분리막 표면에 defect로 작용하여 분리막을 제조하기가 용이하지 않았다.

용매로는 혼합용매로서 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 알드리치)과 methyl cellosolve (MC, 동양화학)를 사용하였으며, 기공형성제로는 poly(ethylene glycol) 600 (PEG 600, 동양화학)을 사용하였다. 나노입자의 분산성을 향상시키기 위하여 폴리디메틸실란 BYK 190 (알드리치)을 사용하였고 기포 제거를 위해서 폴리디메틸실란 BYK 019 (알드리치)를 사용하였다.

부직포는 일본 AWA사의 폴리에스터 재질의 PB 1560을 사용하였다.

2.2. 나노입자가 함유된 고분자용액 제조

나노입자가 함유된 고분자용액을 제조하기 위하여 NMP, MC, PEG 600, BYK 190, BYK 019와 티타니아를 섞은 후 1시간 가량 교반하여 나노입자의 분산을 용이하게 하였다. 폴리술폰을 첨가하여 24시간 동안 60°C에서 격렬히 교반하여 균일 용액을 제조하였다.

2.3. 정밀여과막 제조

정밀여과막은 도포(casting) 용액의 두께를 조절할 수 있는 도포기 위에 나노입자가 함유된 고분자용액을 충전한 후 부직포를 이동시켜서 제작하였다. 이때 부직포에 도포된 도포 용액을 응고조에서 고형화시켜서 제작하였다. 완성된 정밀여과막은 60°C 항온조에서 2시간 동안 침지시킴으로서 남아있는 용매를 누출시켜서 최종적으로 제조된다.

고분자 농도 및 비용매 함량 및 부직포 선정 등은 아래와 같은 과정으로 확립시켰다. 고분자 농도가 12% 이하일 경우에는 부직포 내부로 침출되는 양이 너무 많아서 분리막 형성 상태가 매우 불량하며, 12% 이상일 경우에는 기공형성이 충분하지 않아서 정밀여과막으로는 부적합하다. 따라서 본 연구에서는 고분자의 농도를 12 wt%로 고정하였다. 비용매의 함량이 전체의 30 wt%를 초과할 경우에는 부직포와 도포 용액과의 접착력이 감소하여 정밀여과막이 부직포에서 이탈되는 현상이 관찰되었다. 그래서 비용매의 함량이 30%를 넘지 않는 선에서 MC와 PEG 600의 함량을 결정하였다. 또한 AWA사의 PA 1601과 같이 부직포 성상이 치밀한 기공을 갖는 경우 도포 용액이 부직포 속으로 충분히 함침되지 못하여 이탈되었으나 같은 회사의 PB 1560과 같이 기공이 큰 부직포를 사용할 경우 도포 용액이 부직포 내부로 스며들어 정밀여과막으로 제조될 경우 이탈되는 현상이 관찰되지 않았다. 즉, 정

Table 1. The Character of Support (Nonwoven fabric)

구 분	PA 1601	PB 1560
Basis weight (g/m ²)	(CD)59.5 (MD)59.6	(CD)72.3 (MD)73.0
Thickness (μm)	137.16	88.9
Tensile Strength (kg/15 mm)	(CD)2.9 (MD)4.8	(CD)5.0 (MD)9.3
Frazier (ft3/ft2/min)	46.1	5.7
Width (inch)	40	40

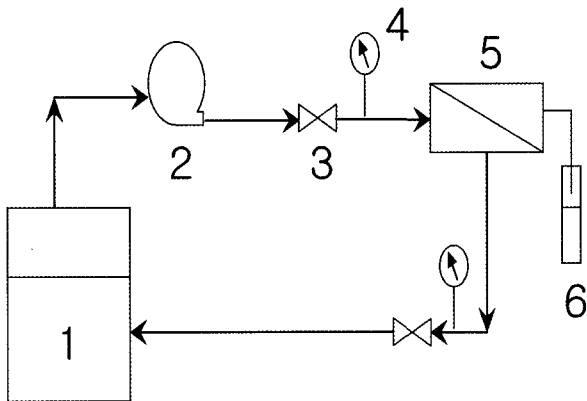


Fig. 1. A Schematic representation of MF test apparatus. 1: feed tank, 2: pump, 3: pressure regulator, 4: pressure indicator 5: membrane cell, 6: permeate collector.

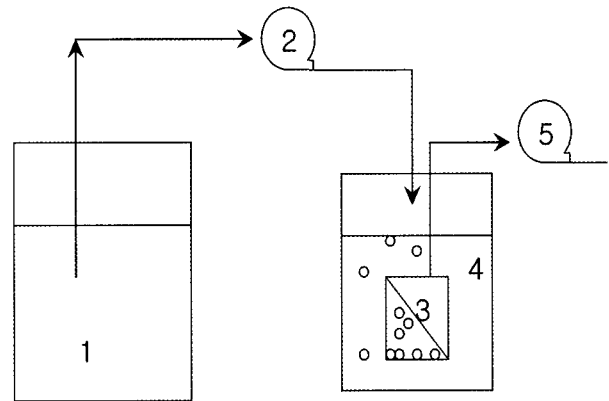


Fig. 2. A Schematic representation of MBR process apparatus. 1: feed tank, 2: pump, 3: membrane unit, 4: reaction tank, 5: pump.

밀여과막과 같이 기공이 큰 분리막을 제조하기 위해서는 도포 용액 내에 비용매를 과량 첨가하여야 하므로 기공이 큰 부직포를 사용하여야 하고 한외여과막과 같이 비교적 기공이 작은 분리막을 제조할 경우에는 기공이 작은 부직포를 사용해도 무방하다. 본 연구에서는 정밀여과막을 제조하기 위해서 비용매를 많이 첨가하여야 하므로 상대적으로 기공이 큰 PB 1560을 부직포로 사용하였다. 각 부직포의 물성은 Table 1에 제시하였다.

고분자 용액을 응고시키기 위한 응고제로는 수돗물을 사용하였으며 수돗물 내에 함유되어 있는 거대 입자들을 제거시키기 위하여 정밀여과 카트리지를 필터를 통과시킨 후 사용하였다.

2.4. 정밀여과막 평가

우선 제조된 정밀여과막의 순수투과속도를 측정하기 위하여 0.2 bar에서 시간에 따른 투과속도를 측정하였다. 순수투과속도 측정을 위한 장치에서의 정밀여과막의 면적은 18.09 cm²이었다. 또한 정밀여과막의 표면의 기공은 FE-SEM을 이용하여 확인하였다. 정밀

여과막 평가를 위하여 제작된 순수투과장치도는 Fig. 1에 표시하였다. 그 다음 나노입자가 함유된 정밀여과막을 막결합형 생물학적 처리공정에 적용하여 미생물에 의한 막 오염 현상을 살펴보기 위하여 막결합형 생물학적 처리 반응조를 설계하였다. Fig. 2는 MBR 반응조의 개략도를 나타낸 것이다. 분리막 모듈은 3개를 장착하여 나노입자의 함량에 따른 각각의 투과속도의 감소율을 비교하였다. 이때 막모듈의 면적은 260 cm²이었다. 미생물은 플록을 형성하는 박테리아와 사상성 박테리아가 혼합된 활성슬러지를 이용하였으며 활성슬러지는 시흥시의 폐수처리장에서 채취하였다.

활성슬러지의 먹이로 이용되는 폐수는 모텔폐수를 제조하여 사용하였다. 유기물로는 glucose를 사용하여 COD로 1000 ppm을 맞추었다. COD : N : P는 100 : 10 : 1의 비율로 제조하였으며 MgSO₄를 보조제로 사용하였다. pH를 중성으로 조절하기 위해서 NaHCO₃를 첨가하였다. N과 P의 제조원으로는 NH₄Cl과 KH₂PO₄를 각각 사용하였다. 컴프레서를 이용하여 산소를 계속 공급하여 폭기조를 운영하였고 DO 농도는 5~7 ppm을 유지하였다. 폭기조의 부피는 40 L로 고정하였다.

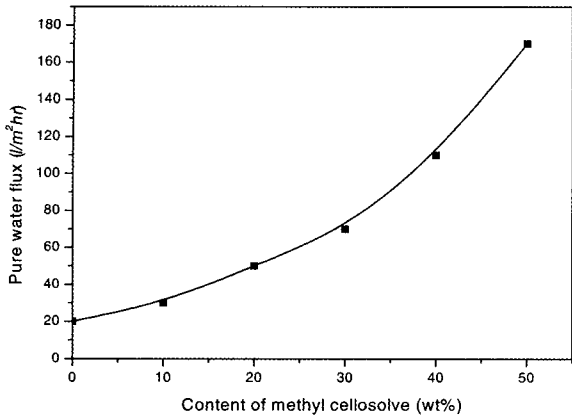


Fig. 3. A pure water flux variation according to methyl cellosolve content (Psf: NMP : PEG : TiO₂ = 12 : 58 : 10 : 6).

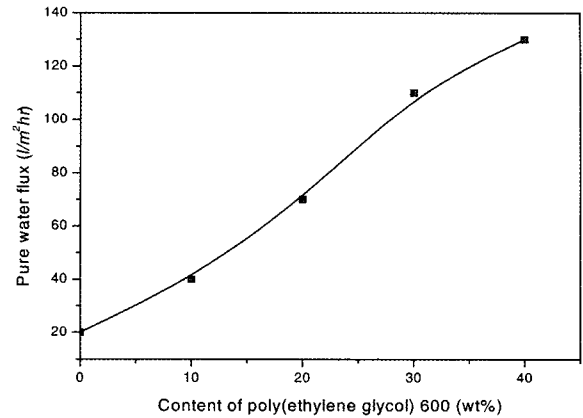


Fig. 4. A pure water flux variation according to poly(ethylene glycol) 600 content (Psf: NMP : MC : TiO₂ = 12 : 58 : 20 : 6).

HRT (hydraulic retention time)은 24 hr로 고정하였고 SRT (sludge retention time)는 20 days로 고정하였다. HRT를 맞추기 위하여 분리막으로 일정량을 제거시켰고 SRT를 맞추기 위하여 슬러지를 하루에 2 L씩 버려서 고정하였다. BOD 용적부하와 BOD 슬러지부하는 각각 0.5 kg · BOD/m³ · day와 0.15 kg · BOD/kg · MLSS · day로 맞추었다. 투과수는 정량펌프를 이용하여 일정량을 채취하였으며 COD meter를 이용하여 투과수의 수질을 측정하였다.

그리고 운전 조건에서는 막 오염을 줄이기 위하여 운전과 휴지 기간을 각각 일정 간격으로 두고 운전하였고 솔레노이드 밸브를 이용하였다. 또한 폭기는 분리막 모듈 밑면에 폭기관을 장착하여 분리막 표면에 골고루 공기가 전달될 수 있도록 제작하였다. 레벨 센서를 부착하여 폭기조 내부의 수위를 일정하게 유지하면서 모델폐수가 연속적으로 유입되도록 설계하였다. 폭기량은 5.0 L/min으로 고정하였다. 초기 미생물 박테리아에 대한 유기물 부하량을 줄이기 위하여 초기 3일 동안 운전을 유기물 500 ppm으로 회색하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정밀여과막의 성상과 성능

정밀여과막을 제조하기 위해서는 비용매를 고분자 용액 내에 일정량 첨가하여야 한다. 이때 여러 종류의 비용매 중에서 MC와 poly(vinyl pyrrolidone) (PVP), PEG가 적합하였다. 이 중에서 PVP는 다른 용매에 비해서 고가이고, 평막을 감을 때 서로 부착되고 분리막

내에 함유되어 있는 고분자의 PVP를 용출시키기가 까다로워 부적당하였다. PEG의 경우에는 고분자(분자량 1000 이상)량을 사용할 경우 상온에서 쉽게 용액이 응고되어 균일 용액을 제조하기가 어려웠고 너무 저분자량을 사용할 경우(분자량 600 이하) 기공형성이 용이하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 PEG 분자량 600을 선택하였다.

용매로는 NMP를 사용하였는데 다른 극성용매인 dimethyl formamide (DMF), dimethyl sulfoxide (DMSO) 혹은 dimethyl acetamide (DMAc) 등에 비해서 비용매인 MC와 PEG 600을 상대적으로 많이 첨가하는 것이 가능하여 기공을 많이 형성시킬 수 있었기 때문에 사용하게 되었다.

Fig. 3은 고분자 용액 내의 MC의 함량에 따른 순수투과도의 변화를 나타낸 것이다. 고분자의 함량은 12 wt%로 고정시키고 MC의 함량을 변화시켰다. MC의 함량이 증가함에 따라서 순수투과속도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. MC의 함량이 증가함에 따라 고분자 용액 성분이 불안정하게 되며 이로 인해 응고조에서 고형화될 때 많은 기공 형성이 이루어지기 때문에 투과량의 증가가 야기되는 것으로 사료된다. 50 wt% 이상의 MC를 첨가하면 고분자가 용해되지 않아서 제막이 불가능하였다. Fig. 4는 고분자 용액 내의 PEG 600의 함량에 따른 순수투과도의 변화를 나타낸 것이다. 고분자의 함량은 12 wt%로 고정시키고 PEG 600의 함량을 변화시켰다. PEG 600의 함량이 증가함에 따라서 순수투과속도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 기공형성제로 작용하는 PEG의 함량이 증가

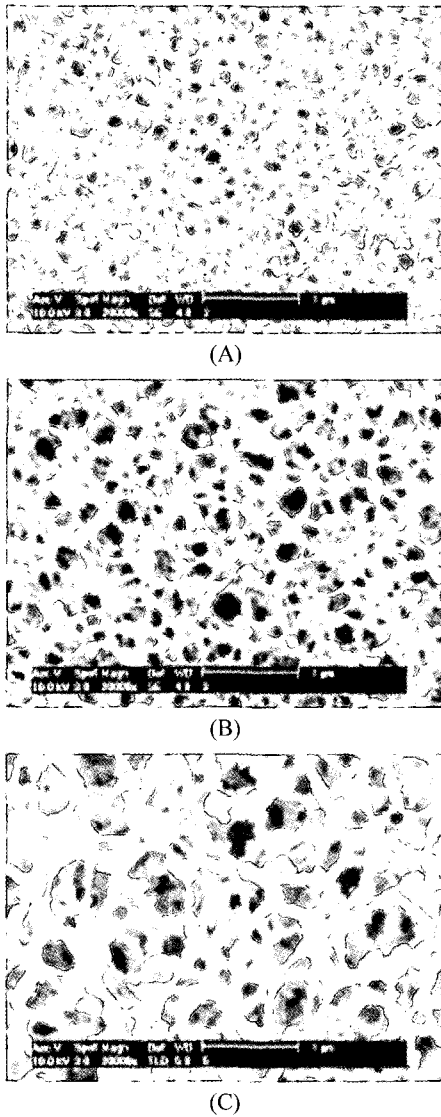


Fig. 5. SEM photograph at membrane surface according to coagulation bath temperature (A) 25°C (B) 35°C (C) 45°C.

함에 따라 막 표면의 기공이 많이 형성됨으로서 순수 투과속도의 증가가 야기되었다고 사료되어진다. 40 wt% 이상의 PEG 600를 첨가하면 분리막 제조가 용이하지 않았다.

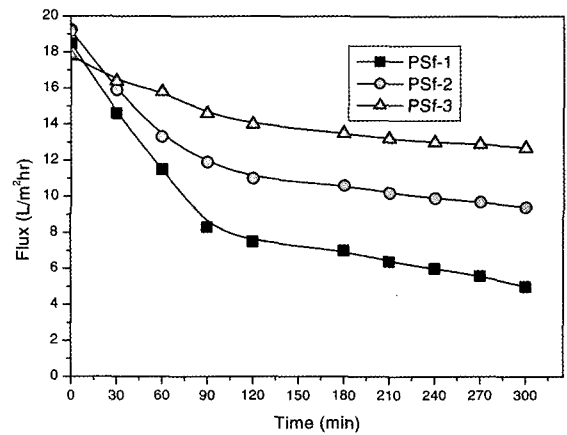


Fig. 6. Anti-fouling effect according to titania content pressure: 0.2 kg/cm², permeate water: 1.0 L/min.

Fig. 5는 동일한 고분자 조성(Psf: NMP: MC: PEG: TiO₂ = 12 : 58 : 20 : 10 : 6)을 가지고 각기 다른 응고조 온도에서 막을 제조하여 표면의 전자현미경 사진을 관찰해 보았다. 응고조의 온도가 올라갈수록 기공도와 기공의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

3.2. 막결합형 생물학적 처리공정의 적용

다음은 제조된 정밀여과막의 특성을 활성슬러지와 모델폐수에서의 MBR공정에서 테스트한 결과이다. 사용된 분리막은 3종류이며 제조된 분리막의 고분자 및 티타니아 조성은 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용된 한 개의 분리막 모듈의 면적은 260 cm²이다.

Fig. 6은 티타니아 첨가량을 변화시켜 가면서 제작하여 막 오염 현상을 투수량의 변화로 관찰한 것이다. 분리막의 종류는 Table 2에 나타낸 조성과 같다. 티타니아의 함량이 증가할수록 시간에 따른 투수량의 감소가 작음을 알 수 있다. 이는 막 표면에 함침되어 있는 친수성 티타니아 입자들이 소수성을 띠고 있는 슬러지 입자들이 가까이 근접하지 못하게 하는 역할을 수행한다. 이로 인해 막 표면에 퇴적되는 슬러지 입자들이 줄어들게 되며 완만한 투과 유량의 감소가 일어나게 된다. 이와는 반대로 티타니아 입자가 함침되지 않은

Table 2. A Various MF Membrane Recipe

MF membrane	PSf	NMP	MC	PEG 600	TiO ₂
Psf-1	12	58	20	10	0
Psf-2	12	58	20	10	6
Psf-3	12	58	20	10	9

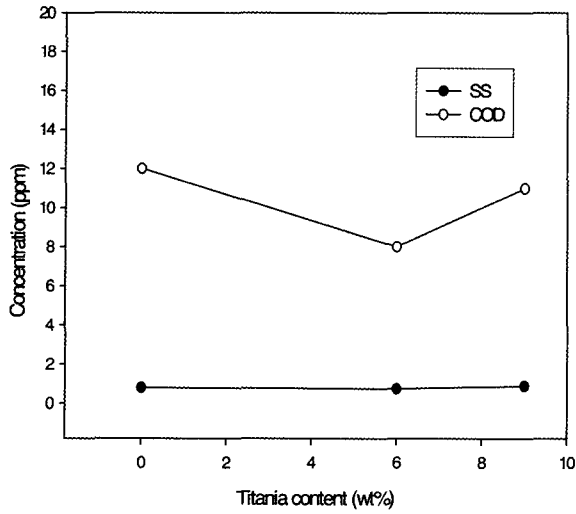


Fig. 7. water quality according to titania content (SS and COD). MLSS: 3500 ppm, suction pump velocity: 60 rpm, bubble strength: 3.0 L/min, measured in 5 days.

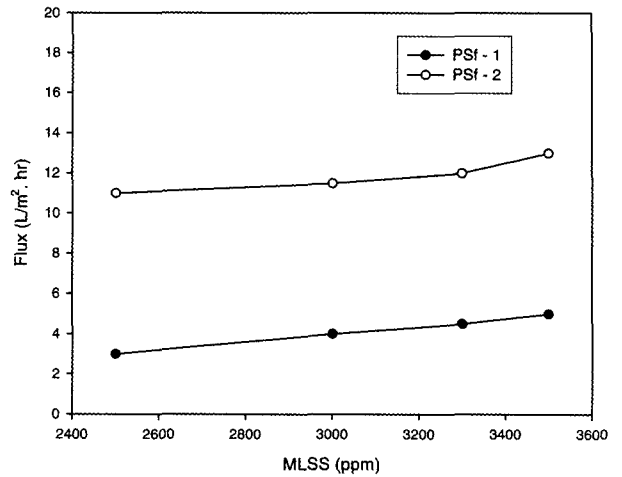


Fig. 9. A membrane fouling variation according to MLSS.

어지는 것으로 나타나는 데 이는 실험 오차로 간주하였다. 이것으로 막에 포함된 티타니아 입자가 미생물의 활성에 영향을 주어서 수질에 어떤 영향을 주는가를 보기 위한 것이었다. 이 결과로 티타니아 입자가 미생물의 활성에는 큰 영향을 주지 않는다고 사료되어진다.

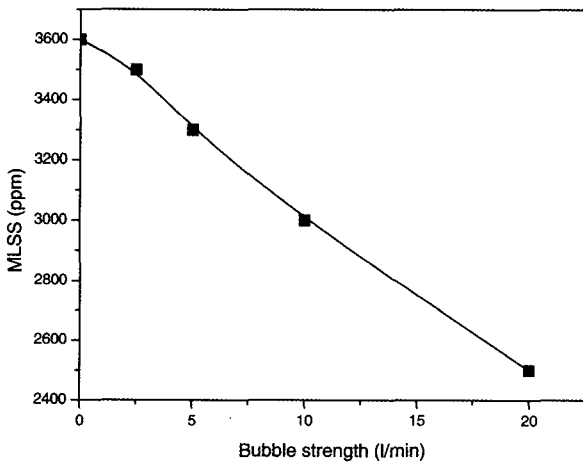


Fig. 8. A MLSS variation according to bubble strength.

막의 경우에는 운전 시간이 지남에 따라 슬러지 입자가 막 표면에 강하게 부착됨으로서 투과 유량이 급격하게 줄어드는 것을 알 수 있었다. 따라서 티타니아의 첨가가 막 오염 감소에 큰 영향을 미치며, 막 내의 티타니아의 농도가 증가할수록 막 오염 감소효과가 크다는 것을 말한다.

Fig. 7은 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. 티타니아의 함량이 6%일 때의 COD값이 조금 떨

Fig. 8은 폭기량에 따른 미생물의 농도변화를 나타낸 것이다. 막 오염에 의한 투수량의 감소를 막기 위해서 일반적인 막결합형 활성슬러지 공법에서는 운전상 폭기를 해주게 되는데, 이 때 과도한 폭기는 미생물 플러를 깨트리는 원인이 돼 전체적인 시스템의 효율을 감소시키는 원인이 된다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 폭기량이 증가하면 플러가 깨져 MLSS가 감소하게 된다. 따라서 시스템적인 측면보다는 막 소재 측면에서 막 오염을 감소시키는 노력이 필요하다고 할 수 있다. 그러므로 막 오염을 줄이기 위해서 폭기량을 지나치게 올릴 경우에는 미생물 플러 등이 해제되어 이들의 활성이 떨어져서 처리 효율의 약화를 가져 오며 수질의 약화를 초래할 수 있게 된다. 따라서 막 오염을 줄이기 위해서 폭기를 이용하는 경우에는 이러한 제한 사항이 있으며 본 연구에서처럼 막 자체의 성질을 오염에 강하게 만드는 것이 중요하다고 볼 수 있다. Fig. 9는 미생물농도에 따른 투수량의 변화를 나타낸 것이다. 사용된 분리막의 조성은 Table 2에 나타난 것과 동일한 것이다. 이 때 티타니아가 함유되어 있는 경우의 분리막 투수량이 더욱 크게 나타나는 현상을 보이고 있다. 이는 티타니아의 친수성 때문에 오염이 진행되지 않은 막 자체의 투수량도 크게 나타나는 것을 보이고 있다.

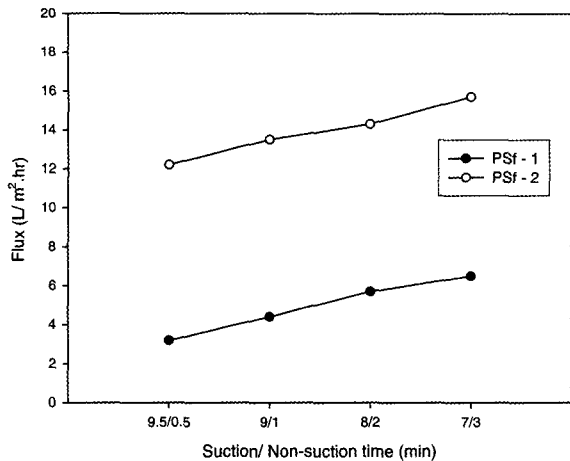


Fig. 10. A membrane fouling variation according to operation period.

또한 같은 조건에서 투수량을 관측한 결과 미생물 농도가 증가할수록 투수량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 일반적인 결과와는 반대되는 현상으로 실험한 미생물 농도범위가 낮아 미생물의 농도보다는 미생물의 형상이 투수량을 결정할 주요한 요인이 된 것으로 판단된다. 즉, 미생물농도가 높을수록 플록의 크기가 증가하고 이는 막 표면에 발생한 막 오염층의 구조를 느슨하게 하여 결과적으로 막 오염층의 투과저항을 감소시키는 원인이 돼 미생물 농도가 증가할수록 투수량이 소량 증가한 것으로 추측된다. 그러나 더 높은 미생물 농도에서는 미생물농도의 증가에 따라 투수량은 감소할 것으로 예상된다.

Fig. 10은 흡입 및 휴지 주기의 변화에 따른 투수량의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 나노소재 분리막이 일반 분리막보다 투수량이 월등히 우수한 것을 볼 수 있으며, 흡입주기가 짧고 휴지주기가 길면 투수량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 일반적인 현상으로 흡입 시간이 짧고 휴지 주기가 길면 막 오염층이 제거되는 시간이 길어지기 때문에 그만큼 막 오염층의 감소가 커 투수량이 증가하는 것이다. 그러나 휴지시간이 길어지면 전체적인 처리 수량이 감소하기 때문에 이 점을 고려하여 적절한 운전조건을 선택해야만 한다.

Fig. 11은 실제 막결합형 생물학적 처리공정에 나노소재 분리막과 일반 분리막을 설치하여 시간에 따른 투수량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯 나노소재 분리막의 막오염에 의한 투수량의 감소가 월등히

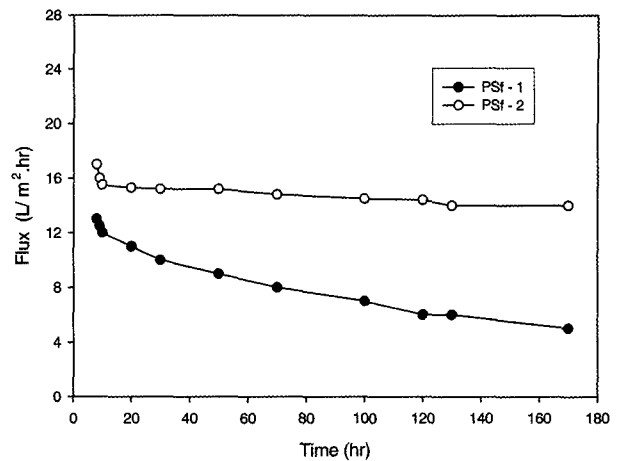


Fig. 11. A comparison of membrane fouling according to titania addition at MBR process.

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 처리 효율을 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.

4. 결론

생물학적 수처리 공정에서 분리막을 효율적으로 적용하기 위해서는 미생물 및 오염물질에 대한 분리막의 오염 저항성을 높이는 것이 필수적이다. 막 오염을 최소화하면서 경제적으로 오,폐수를 처리할 수 있는 가장 효과적인 방법은 막 소재 측면에서 오염을 저감시킬 수 있는 저오염성 분리막 시스템을 사용하는 것이며, 이 때 가장 중요한 사항은 오염이 잘 일어나지 않으면서 높은 투과특성을 지닌 저 오염성 분리막의 개발이다. 이를 위해서 높은 기공도와 적절한 기공 크기를 지닌 분리막을 원하는 조건으로 제조할 수 있어야 하며, 분리막의 오염 특성에 큰 영향을 미치는 나노 입자의 특성을 이용함으로써 기존의 분리막에 비해 막 오염 저항성이 매우 우수한 분리막을 제작할 수 있었다.

본 연구에서는 먼저 높은 기공도와 적절한 기공 크기를 지닌 정밀 여과막의 제조를 위해서 고분자 농도 및 비용매, 기공형성제의 최적 함유 비율을 위해서 여러 가지 recipe의 고분자 용액을 이용하여 투과 테스트를

거쳤으며 이를 통해 다음의 결론을 도출할 수 있었다.

1) 고분자 용액의 조성비가 PSf : NMP : MC : PEG = 12 : 58 : 20 : 10일 경우 막의 물성이 최적이었고 제막 상태가 양호하였으며 투과량도 우수하게 나타났다. 고분자 농도가 12% 이하일 경우에는 부직포 내부로 침출되는 양이 너무 많아서 분리막 형성 상태가 매우 불량하며 12% 이상일 경우에는 기공형성이 충분하지 않아서 정밀여과막으로는 부적합하였다.

2) 비용대로서는 MC와 PEG를 사용하였으며 비용 대의 양을 증가시킴에 따라 정밀여과막의 순수투과량이 증가하였다. 하지만 MC의 양을 너무 많이 증가시킬 경우 고분자 용해가 용이하지 않았고, PEG의 양을 너무 많이 증가시킬 경우 제막이 용이하지 않았다. 이에 따라 1항에서의 고분자 조성비를 확립하였다.

3) 동일한 고분자 조성비를 가지고 티타니아 첨가량을 변화시켜 제막한 막의 테스트 결과 티타니아 함량이 증가할수록 시간이 지남에 따른 막 오염에 의한 투수량의 감소가 두드러지게 작음을 확인할 수 있었다. 이는 막 표면의 친수성 티타니아 입자에 의해 슬러지 입자들이 막 표면에 퇴적되는 것을 미연에 방지한 결과라 사료된다. 마찬가지로 티타니아가 함침되지 않은 막의 경우는 슬러지 입자의 퇴적에 의해 막 유량의 감소가 크게 일어나는 것으로 확인되었다.

상기 결과를 바탕으로 실제 MBR 공정에서 티타니아 입자를 첨가시킨 것과 그렇지 않은 막을 사용하여 운전 테스트를 행한 결과 티타니아 입자를 첨가시킨 침지형 분리막의 투수량이 그렇지 않은 분리막에 비해서 시간이 지남에 따라 크게 나타났으며 감소되는 폭도 완만하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 즉 뛰어난 투수량을 지닌 정밀여과막에 티타니아 입자를 첨가함으로써 실제 MBR 공정에서 막 오염을 저감시킴으로서 투수량을 보전할 수 있게 하였다. 이로서 막 오염 저항성이 우수한 정밀여과막을 사용함으로써 실제 MBR 공정에서 가장 문제시되는 막 오염 문제를 해결하는 데 큰 성과를 이루었고, 이에 수반되는 경제적 효과(막 수명 연장, 폭기량 축소, 세척 주기 연장)도 더불어 이뤄지리라 사료되어진다.

감 사

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업의 연구비 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. H. Choi, N. U. Cho, and M. Y. Han, "The Estimating of Rapid Increase to a Membrane in the Intermittent Aeration MBR Process using Alum Treatment", *Membrane J.*, **15**, 70 (2005).
2. T. M. Tak and T. H. Bae, "Effect of Biomass Concentration and Sludge Loading Rate on Bio-activity and Membrane Fouling in a Submerged Membrane Bioreactor system", *Membrane J.*, **14**, 289 (2004).
3. Y. Shimizu, "Filtration characteristics of hollow fiber microfiltration membranes used in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment", *Water Res.*, **30**, 238 (1996).
4. A. G. Fane, "Membranes for water production and wastewater reuse", *Desalination*, **106**, 1 (1996).
5. H. Kishino, H. Ishida, H. Iwabu, and I. Nakao, "Domestic wastewater reuse using a submerged membrane bioreactor", *Desalination*, **106**, 115 (1996).
6. M. Bodzek, Z. Debkowska, E. Lobos, and K. Konieczny, Biomembrane "wastewater treatment by activated sludge method", *Desalination*, **107**, 83, (1996).
7. T. Ueda, K. Hata, and Y. Kikuoka, "Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor", *Water Res.*, **31**, 489 (1997).