

PVdF/GO 복합 나노섬유 평막의 제조 및 활성슬러지 내 투과특성

원 인 혜 · 장 원 기* · 정 건 용 · 변 홍 식*[†]

서울과학기술대학교 화공생명공학과, *계명대학교 화학시스템 공학과
(2015년 2월 9일 접수, 2015년 2월 17일 수정, 2015년 2월 22일 채택)

Preparation of PVdF/GO Composite Nanofibrous Flat Membrane and its Permeation Characteristics in Activated Sludge

In Hye Won, Wongi Jang*, Kun Yong Chung, and Hongsik Byun*[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 137-743, Korea

*Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received February 9, 2015, Revised February 17, 2015, Accepted February 22, 2015)

요 약: 본 연구에서는 dimethylformamide (DMF)와 acetone의 혼합용액에 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 분산시키고 기질 고분자인 PVdF (polyvinylidene fluoride)를 도입하여 전기방사법으로 나노섬유를 제조하였다. 또한 PVdF/GO 복합 나노섬유를 평막 형태로 적층시켜 기공크기 0.4 μm 인 정밀여과막을 제조하였다. 그리고 GO의 고유한 항균 특성으로 생물학적 오염을 줄일 수 있는 PVdF/GO 복합막의 막오염을 평가하기 위하여 막간 압력차(transmembrane pressure, TMP)를 측정하였다. 유효 막면적이 0.01 m^2 인 PVdF/GO 평막과 상용화된 MBR용 CPVC (chlorinated polyvinyl chloride) 평막을 MLSS 4,500 mg/L 인 활성슬러지 수용액 내에서 동시에 투과 실험하였다. 공기를 주입하지 않을 경우, 투과유속이 10 $\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 일 때 PVdF/GO 막의 TMP는 CPVC 막의 최대 79%까지 감소하였다. 또한 운전/휴직 방식으로 운전할 경우, 10 $\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 일 때 PVdF/GO 막의 TMP는 CPVC 막의 최대 69%까지 감소함을 확인하였다.

Abstract: In this study the nanofiber was prepared by electrospinning method with polyvinylidene fluoride (PVdF) and a completely dispersed solution of graphene oxide (GO) in the mixed solvent of dimethylformamide (DMF) and acetone. The 0.4 μm pore size microfiltration flat membrane was made by increasing layers of the PVdF/GO composite nanofiber. Also, transmembrane pressure (TMP) was measured in order to evaluate fouling of the PVdF/GO composite membrane which was introduced GO reducing biological fouling with the intrinsic antibacterial characteristics. The permeate experiments were carried out simultaneously for the PVdF/GO and commercialized CPVC (chlorinated polyvinyl chloride) flat membranes with 0.01 m^2 effective area in the activated sludge solution of MLSS 4,500 mg/L . TMP of PVdF/GO membrane decreased up to 79% lower than that of CPVC for 10 $\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ permeate flux without air supply. Also, for the case of run/stop operational mode, TMP of PVdF/GO membrane decreased up to 69% lower than that of CPVC for 10 $\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$.

Keywords: composite nanofiber, electrospinning, flat sheet, graphene oxide, MBR, TMP, fouling

1. 서 론

2004년 스카치테이프를 이용하여 graphene의 박리가 성공함에 따라 graphene에 대한 많은 특성들이 연구되

어져 왔다. graphene은 이차원적 탄소의 sp^2 혼성결합을 하고 있는 육각 벌집 모양으로 단위자층 평면의 구조를 하고 있으며 강한 반데르발스 힘으로 층간결합을 이루고 있어 높은 전하 이동도, 전류밀도 특성을 가지고, 내 화학성 및 열전도도가 뛰어나며 화학적 기능화가 가능한 우수한 특성을 가지고 있다[1,2]. 이러한 graphene을

[†]Corresponding author(e-mail: hsbyun@kmu.ac.kr)

얻기 위하여 top-down 방식으로 기계적 박리(mechanical exfoliation), 화학적 박리(chemical exfoliation) 그리고 비산화 박리(nonoxidative exfoliation)법을 활용하고 있다. 이들 중 화학적 박리는 산화 흑연(graphite oxide)으로부터 산화그래핀(graphene oxide, GO)의 박리를 유도하며, 환원을 통하여 GO의 전기적 특성을 증가시키는 방법이다[3]. GO의 제조는 1958년 Hummers법의 변형된 방식이 현재 가장 많이 사용되고 있으며, 이를 통해 제조된 GO는 카보닐 그룹(carbonyl group, -COH), 카복실 그룹(carboxyl group, -COOH), 하이드록실 그룹(hydroxyl group, -OH) 등 다양한 친수성 기능기들을 포함하고 있어, 수용액이나 유기용매에 분산성이 우수한 특성을 나타낸다[4]. 특히 GO의 친수성 기능기들은 분리막 오염을 다소 감소시킬 수 있으며, GO의 층별 간격으로 인한 기체나 액체의 이동이 가능하여 GO를 분리막에 적용하려는 시도가 활발히 진행되고 있다[5-7].

한편 분리막 생물반응기(membrane bioreactor, MBR)는 유기물 처리성능, 안전성, 효율성이 우수하며 소규모 부지면적이 적게 필요한 장점이 있지만[8], 장기간 운전 에 따른 콜로이드성 물질과 각종 입자 성분 및 생물학적 물질에 의한 막 오염에 어려움이 있다. 특히 생물학적 플러(floc)는 미생물의 대사과정에서 생성되는 세포 외 중합물질(extracellular polymeric substances, EPS)과 이종 0.45 μm 이하의 용해성 대사 생성물질(soluble microbial products, SMP) 등으로 구성되어 심각한 막 오염을 일으킨다[9,10]. 따라서 이와 같은 막오염 제어를 위한 과량의 공기를 공급하며 이에 따른 에너지 비용 상승과 분리막 세정을 위한 약품비 등으로 운전비용이 높은 편이다[11]. 그러므로 MBR 공정 중 분리막의 오염을 최소화시키는 방안으로 모듈 디자인의 최적화, 간헐적 흡입, 임계 투과유속 이하 운전[12,13], 역세척[14], 간헐적 산기[15,16], 응집제 주입[17] 등의 다양한 기술이 도입되며 MBR의 투과유속 증가를 위한 새로운 방식이 개발되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 실험실적으로 제조한 GO가 도입된 친수성 PVdF(polyvinylidene fluoride)/GO 분리막을 제조하고 이를 하폐수 처리용 분리막에 적용하여 막 오염 제어 가능성을 확인하고자 하였다. 실험적 규모의 MBR 활성슬러지 시스템에 정밀여과용 PVdF/GO 평막을 침지시키고 투과 시간에 따른 분리막간 차압(transmembrane pressure, TMP)을 측정하여 분리막 투

과 특성을 평가하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1. 시약 및 재료

GO의 합성 원료로서 natural graphite와 NaNO_3 ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich), KMnO_4 ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich), H_2SO_4 (98%, Samchun) 및 H_2O_2 (35%, J. T. Baker)를 사용하였으며 복합 나노섬유 합성을 위한 기질 고분자로는 polyvinylidene fluoride (Kynar 761, Arkema)를 사용하였다. 또한 용매로는 dimethylformamide (DMF, $\geq 99.0\%$, Duksan Chemicals)과 acetone ($\geq 99.0\%$, Duksan Chemicals)을 사용하였다.

2.2. GO 제조방법

본 연구에서 도입된 GO의 경우 다음과 같은 Hummers 법을 이용하여 제조하였다. 먼저, Natural graphite 분말 2 g과 NaNO_3 (1.52 g), H_2SO_4 용액(67.6 mL)을 둥근 플라스크에 넣은 후 KMnO_4 (9 g)를 서서히 첨가하여 2시간 동안 ice-bath 내에서 교반과정을 진행하고, ice-bath를 제거하여 6일 동안 완전히 반응시킨다. 반응이 완료된 graphite 잔류물에 5 vol% 황산용액을 200 mL 첨가하여 용액상태로 만든 후, H_2O_2 (5 mL)를 첨가하여 노란색의 graphite 분산물을 얻었다. 반응하지 않고 남아있는 잔여물을 제거하기 위해 묽은 H_2SO_4 과 H_2O_2 용액을 첨가하여 원심분리과정을 진행하였으며, 증류수를 이용하여 수차례 반복하여 세척하였다. 세척과정이 완료된 graphite 분산물질을 진공오븐을 이용하여 상온에서 24시간 이상 완전히 건조시킨 후 갈색 분말형태의 GO를 합성하였다. 제조된 GO 분말 100 mg을 증류수 100 mL에 넣은 후 초음파 분쇄법을 이용하여 완전히 분산시킨다. 분산된 용액을 다시 원심분리과정을 진행하여 분산되지 않은 잔여물을 제거하고, 진공오븐을 이용하여 24시간 이상 건조과정을 거친 후 최종적으로 sheet 형태의 GO를 제조하였다[6,7].

2.3. PVdF/GO 복합 나노섬유 및 평막 제조

Sheet 형태로 제조된 GO (0.02 g)를 7:3의 비율로 혼합된 DMF와 acetone 용매(4.15 g)에 넣은 후 2시간 동안 초음파 분쇄법으로 완전히 분산시킨다. 분산된 GO 용액에 기질 고분자인 PVdF (0.85 g)를 첨가하여 24시간 동안 50°C에서 교반시켜 완전히 녹인 후 전기

Table 1. The Artificial Wastewater Compositions[18]

Compositions	Concentrations (mg/L)
Glucose	300
KNO ₃	135
KH ₂ PO ₄	45
Na ₂ CO ₃	pH 7-8 (control)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	3.2
MnSO ₄ ·4H ₂ O	2.8
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.1
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3.2

방사용액을 제조하였다. 준비된 용액은 5 mL 주사기에 넣어 30분 이상 수직으로 세워두고 잔류하고 있는 기포를 완전히 제거한 후 6시간 동안 전기방사를 실시하였다. KDS100 (KD Scientific Inc.)을 이용하여 방사용액의 주입속도를 조절하였으며, PCS 60KD02VIT (ChungPa EMT CO., Ltd.)을 이용하여 방사전압을 조절하였다. 전기방사 조건은 15 KV, 유량 0.6 mL/h, TCD (tip to collector distance) 15 cm, needle size 22 gauge이며 습도는 20~40 R.H%이고 상온 상태에서 실험을 진행하였다.

이상의 전기방사법으로 제조된 PVdF/GO 복합 나노섬유는 분리막으로서의 기계적 물성을 확보하고 기공크기를 조절하기 위하여 나노섬유를 여러 층 겹친 후, 후처리 공정을 실시하여 최종적으로 평막형태의 분리막을 제조하였다.

2.4. 구조 및 표면 분석

합성된 GO에 도입된 기능기를 확인하기 위하여 Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR, Jasco, FT/IR-620)를 사용하였으며 분석시료는 KBr 디스크와 sheet 형태로 제조된 GO를 섞은 후 디스크 형태로 제조하여 측정하였다. GO의 표면 구조를 확인하기 위하여 Scanning Transmission Electron Microscope (STEM, Hitachi, HD-2300)를 사용하였다. 측정시료는 0.1 mg/mL 밀도로 제조된 GO를 에탄올 용액에서 초음파로 10분간의 분산시킨 후 1 mL 주사기로 채취하여 TEM grid에 1 내지 2방울을 떨어뜨리고 적외선 등으로 완전 건조시켜 사용하였다. PVdF/GO 복합 나노섬유의 표면 구조 및 나노섬유 내 GO의 도입된 형태를 확인하기 위하여 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi, S-4800)를 사용하였다. 또한 PVdF/GO 복합 나

Table 2. Water Quality in the Activated Sludge Reactor

Variables	Concentrations
COD _{tank}	400~450 mg/L
COD _{out}	23~25 mg/L
DO	2~4 mg/L
ORP	150~180 mV
pH	7~8
Temperature	25 ± 1 °C
MLSS	4,500 mg/L (± 5%)

노섬유에 GO의 도입 여부를 확인하기 위하여 1 cm × 1 cm로 제작된 시료를 이용하여 Raman Spectroscopy (WITec project, alpha 300R)로 3차례 이상 반복 측정하였다.

2.5. 기공크기 분석

제조된 복합 나노섬유 평막의 기공크기를 측정하기 위하여 Porometer (Porolux 1000, IB-FT GmbH)를 사용하였다. 표면장력이 16.0 dynes/cm인 porewick 용액에 유효지름 25 mm의 각 시료를 30분 이상 함침시킨 후, wet down/dry down 방식으로 측정하였다.

2.6. MBR 활성슬러지 투과

2.6.1. 분리막 모듈의 제작

본 연구에서 제조한 기공크기 0.4 μm의 PVdF/GO 복합 나노섬유 분리막과 대조군으로 기공크기 0.11 μm인 P사의 CPVC (chlorinated polyvinyl chloride) 평막을 사용하여 모듈을 제작하였다. 이때, 유효 분리막 면적은 0.01 m² (0.1 × 0.1 m)이며, 분리막 모듈의 지지체에 각각 PVdF/GO 및 CPVC 평막을 표면이 고르게 펼친 후 분리막과 지지체 사이를 젤형 접착제로 밀봉하였다. 처리수는 평막 내에 0.006 m 두께의 지지체에 고정되어 있는 채널을 통하여 상단 처리수 관으로 모아져 배출된다.

2.6.2. 유입수 전처리 및 특성

실험에 사용한 하수는 Y 하수처리장의 반송슬러지를 사용하였으며 실험에 필요한 조건을 만족시키기 위하여 Table 1과 같은 인공폐수를 주기적으로 주입하였다. 유입수의 수질은 Istek사의 125PD를 이용하여 용존산소 (dissolved oxygen, DO)와 pH 그리고 Partech 740으로 MLSS 농도, TES사의 TES-1380으로 ORP 및 온도를 측

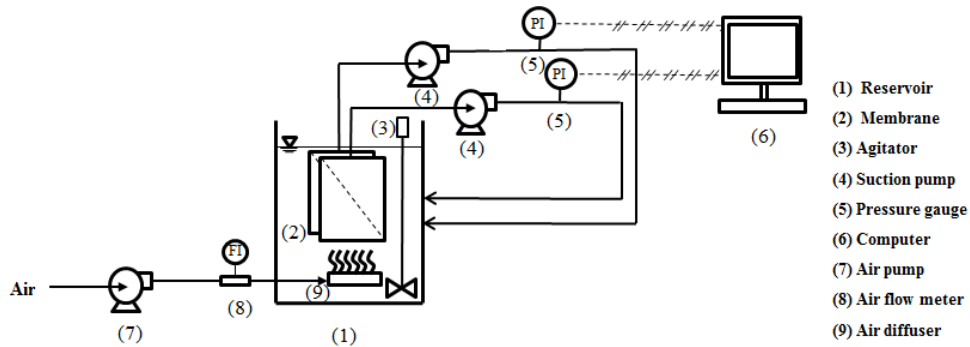


Fig. 1. Schematic flow diagram of the submerged flat sheet membrane system[18].

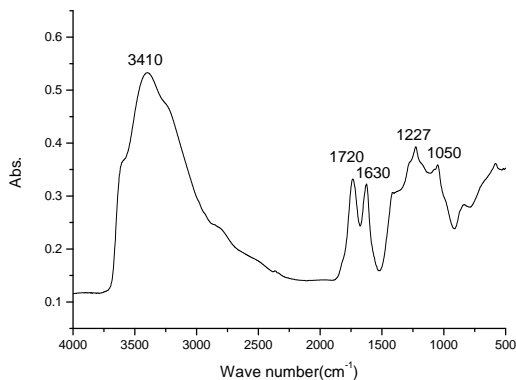


Fig. 2. FT-IR spectra of fabricated graphene oxide sheets.

정하였다. 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand, COD)은 Humas사의 수질 분석키트인 HS-COD-MR를 이용하여 150°C에서 전처리 후 UV Spectrophotometer (Humas HS-3300)로 분석하였다. 이상의 수질상태는 Table 2에 요약하여 나타내었다.

2.6.3. 투과 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치에 대한 개략적인 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. 20 L 크기의 저장조(1)에는 평막형 분리막 모듈(2)이 침지되어 있으며 교반기(3)로 용액을 균일하게 하였다. 분리막 모듈과 연결된 펌프(4), Masterflex 7518-00)를 사용하여 일정한 유량으로 투과액을 얻었다. 투과액은 슬러지의 MLSS 농도를 일정하게 유지하도록 저장조로 반송하였다. 흡입압력은 압력계(5), Sensys PTDC-100RCIA)로 측정하였고 UTP 케이블로 연결된 컴퓨터(6)에 실시간으로 측정 압력을 저장하였다. 또한 에어펌프(7)를 사용하여 유량계(8), Dwyer)로 공급될 산기량을 조절하였고 저장조 하부에 설치된 산기관(9)을 통하여 저장조에 균일하게 공급하

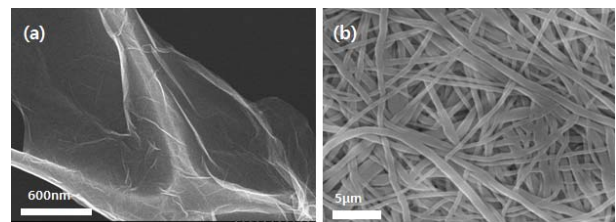


Fig. 3. Surface morphology of fabricated GO and membrane : (a) GO and (b) PVdF/GO composite nanofibrous flat membrane.

였다. 공급된 공기는 저장조 내에서 슬러지에 의해 분리막 표면에 축적되는 젤층을 세척하여 막 오염을 줄이는 역할을 할 수 있다[18].

2.6.4. 투과 실험방법

본 실험에서는 활성슬러지 저장조 내에 표면적이 동일한 CPVC 및 PVdF/GO 분리막 모듈 2개를 침지시키고 동시에 연속 운전방식을 적용하여 투과유속이 10, 20, 30 L/m²·hr일 경우 투과시간에 따른 TMP를 비교하였다. 또한 모듈 하단부에 위치한 산기관을 통하여 1 L/min의 공기를 연속적으로 공급하면서 투과실험을 실시하였다. 배제율은 저장조 및 처리수의 COD를 측정하여 계산하였으며 모든 실험에서 99% 이상임을 확인하였다.

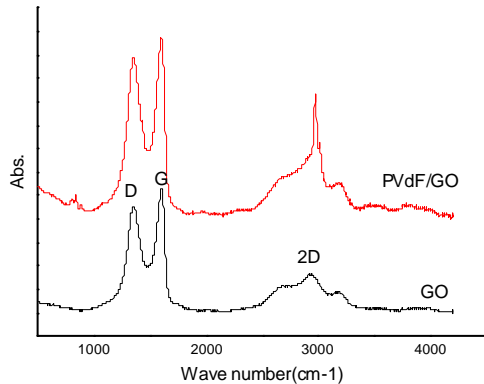
3. 실험 결과 및 고찰

3.1. GO와 PVdF/GO 복합 나노섬유의 구조 및 표면 분석

합성한 GO의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1,630 cm⁻¹에서 aromatic C=C 이중결합의 stretching vibration peak를 확인할 수 있었으며, 3,000~3,700 cm⁻¹ 사이의 broad peak로부터 -OH stretching vibration peak

Table 3. Pore-diameter with Respect to Number of PVdF/GO Composite Nanofiber Layer

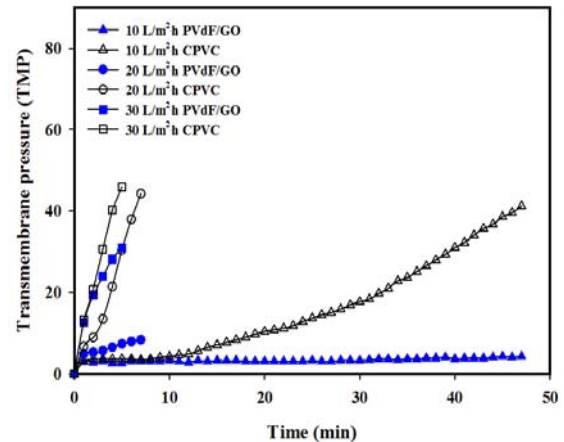
Sample code	Thickness (μm)	Avg. diameter (μm)	Max. diameter (μm)
PVdF/GO(2-layer)	28~35	0.72 ± 0.13	1.02 ± 0.15
PVdF/GO(4-layer)	45~52	0.40 ± 0.11	0.80 ± 0.13

**Fig. 4.** Raman spectra of fabricated GO and PVdF/GO composite nanofibrous flat membrane.

를 확인할 수 있었다. 또한 $1,720\text{ cm}^{-1}$ 에서 carboxyl 그룹의 C=O 이중결합과 $1,050\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O-C 그룹의 vibration absorption peak를 확인할 수 있었다.

GO 및 PVdF/GO 복합 나노섬유의 표면구조를 STEM과 SEM을 이용하여 관찰하고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서와 같이 GO sheet의 주름진(winkle) 모양을 관찰할 수 있었으며, 이는 GO 고유의 특징을 나타내는 것이다[19]. 또한, 다층 구조의 GO sheet를 확인할 수 있었으며 이는 시료 제작과정에서 초음파를 이용하여 비교적 짧은 시간동안 분산시킬 경우, GO sheet의 층과 층 사이가 완전히 박리되지 않았기 때문으로 추정된다. Fig. 3(b)에서와 같이 PVdF/GO의 복합 나노섬유의 표면은 $1\text{ }\mu\text{m}$ 이하 나노섬유로 제조된 것을 확인할 수 있었으며 이때, 평균 나노섬유의 평균 직경은 약 $0.6\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ 크기로 측정되었다. 또한 Fig. 4의 Raman spectra를 이용하여 GO의 도입 여부를 분석하였다. Aromatic C=C 이중결합을 의미하는 D-band peak가 $1,352\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 확인되었으며 C-C 결합의 G-band peak가 $1,601\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 GO와 PVdF/GO 복합 나노섬유 모두에 확인되어 첨가제로 사용한 GO가 나노섬유 내에 존재함을 확인할 수 있었다.

3.2. PVdF/GO 복합 나노섬유 평막의 기공크기 분석
전기방사법으로 제조된 나노섬유 평막의 경우 상당

**Fig. 5.** Transmembrane pressure of the CPVC and PVdF/GO membranes in MLSS 4,500 mg/L activated sludge solution without aeration at 25°C .

히 낮은 기계적 물성과 수처리 공정 중 발생될 수 있는 나노섬유의 유출 현상 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 평막의 기공크기를 조절하고 기계적 물성을 향상시키기 위하여 나노섬유를 여러 층으로 겹친 후, 후처리 공정을 실시하였다[20]. 제조된 PVdF/GO 복합 평막의 적층 수에 따른 기공크기를 분석하여 Table 3에 요약하였다. 평균 기공이 $0.72\text{ }\mu\text{m}$ 인 2-layer 평막은 MBR에 적용하기에 다소 기공이 클 것으로 판단되어 평균 기공이 $0.40\text{ }\mu\text{m}$ 인 4-layer 평막을 사용하여 다음의 분리막 투과 실험을 실시하였다.

3.3. PVDF/GO 복합 나노섬유 평막의 TMP 변화

MLSS $4,500\text{ mg/L}$ 인 활성슬러지 저장조에 공기를 전혀 공급하지 않은 상태에서 분리막을 통하여 처리수를 흡입할 경우 운전시간에 따른 TMP 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 투과유속이 낮은 $10\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 일 경우 CPVC 막은 투과시간이 45분 경과하였을 때 TMP가 40 kPa 에 도달하였으나 이때 PVdF/GO 막의 TMP는 4 kPa 로 매우 낮게 유지됨을 확인하였다. 그 후 분리막을 저장조에서 꺼내 0.5% NaOCl 수용액으로 10분간 화학적 세정을 실시한 후 순수 투과실험으로 분리막 세정을 확인하였다. 계속하여 투과유속을 $20\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 로 증가시키면

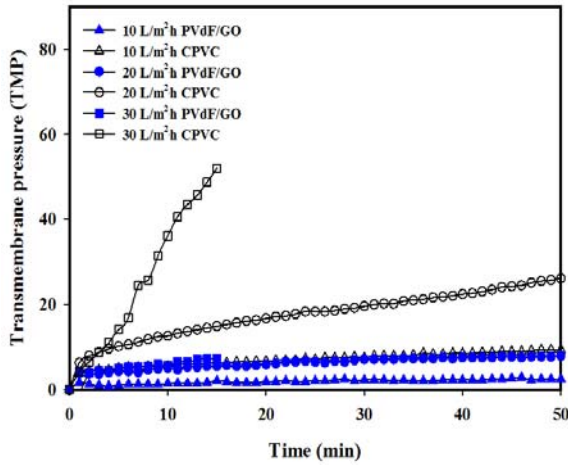


Fig. 6. Transmembrane pressure of the CPVC and PVdF/GO membranes in MLSS 4,500 mg/L activated sludge solution with 1 L/min aeration at 25°C.

CPVC 막은 급격하게 막 오염이 진행되어 TMP가 7분 일 때 약 45 kPa까지 상승하여 펌프 운전을 중단하였지만 PVdF/GO 막은 8 kPa 이하로 매우 낮게 운전되고 있었다. 이상의 방법으로 분리막을 세정한 후 투과유속을 $30 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 더욱 증가시키면 CPVC 막의 TMP는 선형으로 증가하여 5분 안에 46 kPa에 도달하였으며 PVdF/GO 막은 31 kPa까지 도달함을 확인하였다.

또한 이상과 동일한 조건의 활성슬러지 저장조에 공기를 1 L/min으로 공급한 상태에서 연속 투과실험을 실시할 경우 운전시간에 따른 TMP를 Fig. 6에 나타내었다. 투과유속이 낮은 $10 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 에서 CPVC 막은 투과시간이 50분 경과하였을 때 11 kPa 이하로 운전되었으며 PVdF/GO 막은 4 kPa 이하로 운전되었다. 분리막 모듈 하부에서 산기된 공기는 분리막 오염이 심각한 CPVC 평막 모듈을 효과적으로 제어하여 공기 공급이 없을 경우와 비교하여 TMP를 약 1/4까지 감소시켰다. 하지만 막오염이 매우 약하게 존재하여 낮은 TMP를 유지하였던 PVdF/GO 막의 경우는 산기의 효과가 별로 없음을 알 수 있었다. 투과유속을 $20 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 증가시키면 CPVC 막은 투과시간 50분일 때 27 kPa에 도달하였으며 PVdF/GO 막은 9 kPa 이하로 유지됨을 확인하였다. 또한 투과유속을 $30 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 까지 증가시키면 CPVC 막은 운전시간 14분까지 TMP가 선형적으로 증가하여 52 kPa에 도달하였으나 PVdF/GO 막은 7 kPa 이하로 운전되었다. 이와 같이 투과유속이 높은 상태에서 공기를 공급하면 CPVC 막보다는 PVdF/GO 막의 막오염 저감 효과가 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

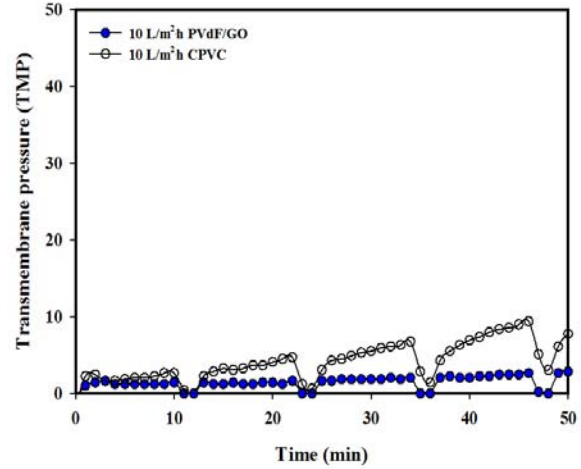


Fig. 7. Transmembrane pressure of the CPVC and PVdF/GO membranes for run/stop operational mode in MLSS 4,500 mg/L activated sludge solution with 1 L/min aeration at 25°C.

공기를 1 L/min으로 공급한 상태에서 전형적인 MBR 시스템과 같이 10분 투과 운전/2분 휴식 방식으로 운전할 경우 투과시간에 따른 TMP 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 투과유속이 $10 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 일 때 CPVC 막의 TMP는 세 번째 주기까지 서서히 증가하였으며 투과시간이 50분 경과하였을 때 9 kPa 이하로 운전되었다. 운전/휴식 운전방식에 따른 TMP는 연속 운전보다는 다소 낮게 나타났지만 연속적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 하지만, PVdF/GO 막은 공기를 공급하지 않을 경우와 비슷하게 3 kPa 이하로 유지되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Hummers법을 이용하여 GO를 합성하였으며, 기질 고분자인 PVdF와 함께 용매인 DMF와 acetone에 분산시켜 전기방사방법으로 PVdF/GO 복합 나노섬유를 제조하였다. 또한 PVdF/GO 복합 나노섬유를 이용하여 평균 기공이 $0.40 \mu\text{m}$ 인 정밀여과용 평막을 제조하였으며 이를 모듈화하여 활성슬러지에서 투과 실험하였다. CPVC 막과 생물 오염제어 PVdF/GO 막의 TMP를 비교하면, 공기를 주입하지 않은 경우 투과유속이 $10 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 일 때 PVdF/GO 막의 TMP는 CPVC의 최대 79%까지 감소하였으며 공기를 주입하면서 투과유속을 $30 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 까지 증가시키면 TMP가 65%까지 감소하였다. 또한 운전/휴식 운전방식으로 $10 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ 일 때 PVdF/GO 막의 TMP는 최대 69%까지 감소하였고

결과적으로 GO의 막오염 제어가 매우 효과적임을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다(과제번호 : E614-00112-0402-1).

Reference

1. A. K. Geim, “Graphene: Status and prospects” *Science*, **324**, 1530 (2009).
2. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimmney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Graphene-based composite materials”, *Nature*, **442**, 282 (2006).
3. S. Park and R. S. Ruoff, “Chemical methods for the production of graphenes”, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 217 (2009).
4. J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon, “Graphene oxide dispersions in organic solvents”, *Langmuir*, **24**(19), 10560 (2008).
5. H. Du, J. Li, J. Zhang, G. Su, X. Li, and Y. Zhao, “Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane”, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 23261 (2011).
6. H. M. Jung, W. D. Chen, W. S. Yang, and H. S. Byun, “Study on the PVdF nanofibers and graphene oxide hybrid membrane”, *Membr. J.*, **23**(3), 204 (2013).
7. W. G. Jang, J. H. Yun, and H. S. Byun, “Preparation of PAN nanofiber composite membrane with Fe₃O₄ functionalized graphene oxide and its application as a water treatment membrane”, *Membr. J.*, **24**(2), 151 (2014).
8. K. Sutherland, “The rise of membrane bioreactors”, *Filtration & Separation*, **47**, 14 (2010).
9. M. Pribyl, F. Tucek, P. A. Wilderer, and J. Wanner, “Amount and nature of soluble refractory organics produced by activated sludge microorganisms in sequencing batch and continuous flow reactors”, *Water Sci. Tech.*, **35**, 27 (1997).
10. V. J. Boero, W. W. Eckenfelder, Jr., and A. R. Bowers, “Soluble microbial product formation in biological systems”, *Water Sci. Tech.*, **23**, 1067 (1991).
11. A. Fenu, J. Roels, T. Wambecq, K. De Gussem, C. Thoeye, G. De Gueldre, and B. V. D. Steene, “Energy audit of a full scale MBR system”, *Desalination*, **262**, 121 (2010).
12. J. Lebegue, M. Heran, and A. Grasmick, “Membrane bioreactor: distribution of critical flux throughout an immersed HF bundle”, *Desalination*, **231**, 245 (2008).
13. W. S. Guo, S. Vigneswaran, H. H. Ngo, and W. Xing, “Experimental investigation on acclimatized wastewater for membrane bioreactors” *Desalination*, **207**, 383 (2007).
14. J. Y. Park and J. H. Hwang, “Hybrid Water Treatment of Photocatalyst Coated Polypropylene Beads and Ceramic Membranes: Effect of Membrane and Water Back-flushing Period”, *Membr. J.*, **23**, 211 (2013).
15. F. Wicaksana, A. G. Fane, and V. Chen, “Fibre movement induced by bubbling using submerged hollow fibre membranes”, *J. Membr. Sci.*, **271**, 186 (2006).
16. Y. K. Choi, O. S. Kwon, H. S. Park, and S. H. Noh, “Mechanism of Gel Layer Removal for Intermittent Aeration in the MBR Process”, *Membr. J.*, **16**, 188 (2006).
17. K. Y. Kim, J. H. Kim, Y. H. Kim, and H. S. Kim, “The Effect of Coagulant on Filtration Performance in Submerged MBR System”, *Membr. J.*, **16**, 182 (2006).
18. I. H. Won, D. C. Kim, and K. Y. Chung, “Transmembrane Pressure of the Sinusoidal Flux Continuous Operation Mode for the Submerged Flat-sheet Membrane Bioreactor in Coagulant Dosage”, *Membr. J.*, **25**, in press (2015).
19. H. Jabeen, K. C. Kemp, and V. Chandra,

“Synthesis of nano zerovalent iron nanoparticles-Graphene composite for the treatment lead contaminated water”, *J. Environ. Manage.*, **130**, 429 (2013).

20. K. H. Hwang, B. M. Kwon, and H. S. Byun, “Preparation of PVdF nanofiber membranes by electrospinning and their use as secondary battery separators”, *J. Membr. Sci.*, **378**, 111 (2011).