

금속 막의 정밀 여과 특성 및 간헐적 오존 처리에 의한 막 오염 저감

김종오[†] · 정종태

강릉대학교 토목공학과
(2003년 2월 9일 접수, 2003년 3월 2일 채택)

Micro-Filtration Performance of Metal Membrane and Fouling Reduction by Intermittent Ozonation

Jong-Oh Kim[†] and Jong-Tae Jeong

Department of Civil Engineering, Kangnung National University, Gangwon-do 210-702, Korea
(Received February 9, 2003, Accepted March 2, 2003)

요약: 합성 하수 및 실제 하수를 이용한 금속 막의 정밀 여과 공정에서 분리 막의 전체 저항의 증가는 입자의 막 표면 축적에 의한 케이크 층의 저항(R_c)에 가장 큰 영향을 받았다. 막 오염 저감을 위한 방법으로 오존 가스를 이용한 간헐적 역세정은 공기에 의한 경우보다 막 오염 저감에 훨씬 더 효과적인 것으로 나타났다. 운전 인자에 대한 영향으로 동일한 오존 주입량에서는 주입시간을 길게 하기 보다는 주입 가스 유량을 크게 할수록 더 높은 막 투과 유속의 회복을 보였다. 여과시간이 길수록 오존가스를 이용한 막 오염 저감효과가 감소하는 것으로 나타나 부착층 및 막 내부에서 파울링 물질에 의한 비가역적인 막 오염이 발생하기 전에 막 세정을 실시하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

Abstract: Total resistance of membrane in a micro-filtration system using a metal membrane was mainly attributed to the permeate resistance of cake layer(R_c), which was formed by deposited particles from the physico-chemical interactions of solids on membrane surface. Intermittent back ozonation was highly effective than the air backwashing for fouling reduction. As for the operational effect, under same ozone injection, the increase of gas flow-rate was more favorable than the increase of injection time for the recovery of permeation flux. As the filtration time was longer, the effect of flux recovery by intermittent back-ozonation decreased. Therefore, it is preferable to operate membrane cleaning before the foulant is consolidated on membrane surface.

Keywords: metal membrane, fouling reduction, intermittent ozonation

1. 서론

막 분리에 있어서 막 오염의 억제와 적절한 시점에서 막 세정은 경제성과 직결되는 막 투과 유속의 적정 수준 유지뿐만 아니라 처리수의 수질을 양호하게 유지하고 막의 수명을 연장하기 위해 매우 중요하다. 분리 막 공정에서 막 투과 유속의 감소를 유발시키는 요인으로 두가지를 들 수 있다. 첫째는 막 오염(fouling)으로 인한 투과유속의 감소 및 막의 특성변화로 분리능이 저해되는 경우이며, 다른 하나는 농도분극현상(concentration polarization)에 의해 용액이 막을 통

과할 때 막 표면에서의 용질의 농도 증가로 인한 유효압력의 감소 때문에 나타나는 투과유속의 감소이다[1].

농도분극현상은 막 표면에서의 투과유효압력을 감소시키지만 영구적으로 막의 재질 및 투과유속을 변화시키는 것은 아니며, 현재 유체역학적인 측면을 고려하면서 막 모듈의 형태를 다양하게 개발하여 농도분극현상을 최소화 할 수 있는 방안이 연구 중이다[2-4].

반면 막의 오염은 원수(feed)의 특성에 따라 막 표면에 오염물질이 강하게 결합, 축적되기 때문에 막의 투과율을 영구히 감소시킬 수도 있으며 분리 막의 성질 또한 변하게 하여 분리능을 변화시키는 작용을 한다. 오염은 막 자체의 변질이 아닌 외부적인 요인에

[†]주저자(e-mail : jokim@kangnung.ac.kr)

의해 생기는 막 성능 저하로 그 원인에 따라 세정에 의해 성능이 회복되기도 한다. 막 오염을 감소시켜 막 투과 유속을 향상시키기 위한 접근 방법으로는 물리화학적 세정방법, 유입수의 물리화학적 전처리, 모듈 형태나 운전 조건의 개선을 통해 물질전달 계수를 증가시키는 방법, 분리 막의 화학적 표면 개질 방법 등이 있다[5-8].

이 가운데 기존의 막 분리 시스템에서는 막 투과 유속의 저하를 방지하기 위해 주로 막 모듈의 하부로부터의 공기 폭기나 처리수 혹은 공기를 이용한 역세정, 화학 약품을 이용한 약액 세정 등의 방법들이 주로 이용되어 왔다[9,10]. 그러나 공기나 처리수를 이용한 세정방식은 시간의 경과에 따라 그 세정효과가 감소하고 약액세정에 의한 방법도 약액의 보충과 그 농도조정을 비교적 빈번히 행해야 하며 세정 후 약액세정액을 별도로 추가적으로 처리해야 하는 등 세정방법이 갖는 한계성과 문제점이 여전히 지적되고 있다[11].

본 연구에서는 공기나 약액에 의한 종래의 세정방법 대신 산화력이 강한 오존가스를 이용하여 막 오염 저감에 대한 효과를 검토하였다. 또한 막의 재질 측면에서 기존의 고분자(polymer)막이 가지는 열과 화학약품에 대한 취약성을 보완하기 위하여 내열 및 내화학적 소재인 스테인리스 재질의 금속 막을 사용하여 환경인자에 따른 금속 막의 정밀여과특성을 실험적으로 검토하였다.

2. 막 투과 저항

막 투과 저항의 계산은 여과에 동반하여 막에 발생하는 각각의 막 투과 저항 성분들을 가정하고 관련된 다음 식들로부터 계산할 수 있다[12].

$$R = R_m + R_c + R_p \quad (1)$$

$$1/J_0 = (\mu/P) \cdot R_m \quad (2)$$

$$1/J_1 = (\mu/P) \cdot (R_m + R_c + R_p) \quad (3)$$

$$1/J_2 = (\mu/P) \cdot (R_m + R_p) \quad (4)$$

여기서,

R : 막의 총저항(1/m)

R_m : 막 자체의 저항(1/m)

R_c : 막 표면의 케이크 층 저항(1/m)

R_p : 막 내부의 fouling에 의한 저항(1/m)

μ : 투과액의 점성계수(Pa · s)

P : 여과압력(kPa)

J_0 : 초순수를 이용하여 측정된 막 자체의 투과 유속(m/s)

J_1 : 실제 대상여과수를 이용하여 정상상태에 도달 하였을 때 측정된 막 투과 유속(m/s)

J_2 : 여과실험 종료후 물과 스폰지 세정을 통하여 막 표면의 케이크 층을 제거한 후 측정된 막 투과 유속(m/s)

3. 실험 장치 및 방법

실험에 사용된 막은 공칭 막 공경(nominal pore size) 1, 3, 5 μm 의 3가지 종류이며 지름이 14 mm, 길이가 220 mm, 막 유효면적 97 cm^2 /개인 관형(tubular) 정밀 여과 금속 막(제조: Fibertech co., Korea)이다. 공칭 공경은 테스트에 의해 확인된 값이 아니라 분리 막을 제공한 회사에서 제시한 값이다. 재질은 스테인리스 스틸(sus 316 L)이며 서로 조직이 다른 5겹의 기판(mesh Sheet)를 소결 열처리하여 접합을 시킨 매체로서 사용 중 기판이 분리되지 않도록 특수 접합 가공되었다. 금속 막은 고분자(polymer) 재질의 기존 유기 막에 비해 높은 기계적 강도와 우수한 내열성·내식성을 지니며 고온·고압의 환경 하에서 사용이 가능하며 무엇보다 초음파 세정이 가능한 장점을 지닌 여과매체이다. 여과방식으로 반응조 내부에 침적된 관형 금속 막에 연결된 펌프의 흡인력에 의해 막 여과가 행해지며 간헐적 역세정이 가능하도록 오존 발생기 및 제어판을 반응조 외부에 설치하였다. 금속 막 정밀 여과 시스템의 개요도 및 관형 금속 막의 외관을 Fig. 1에 나타내었다.

오존과 공기의 간헐적 역세정에 따른 막 오염 저감 효과를 검토하기 위한 각각의 운전조건들은 Table 1에 나타내었고 실험에 사용된 실제하수(real sewage)의 수질은 Table 2에, 합성하수(synthetic sewage)의 성상 및 수질은 Table 3에 나타내었다. 수질분석 항목으로는 부유고형물 농도(Suspended solids, SS), 알칼리도, CODcr, BOD, T-N, T-P, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 등이며 Table 4에 각 항목의 분석방법을 나타내었다.

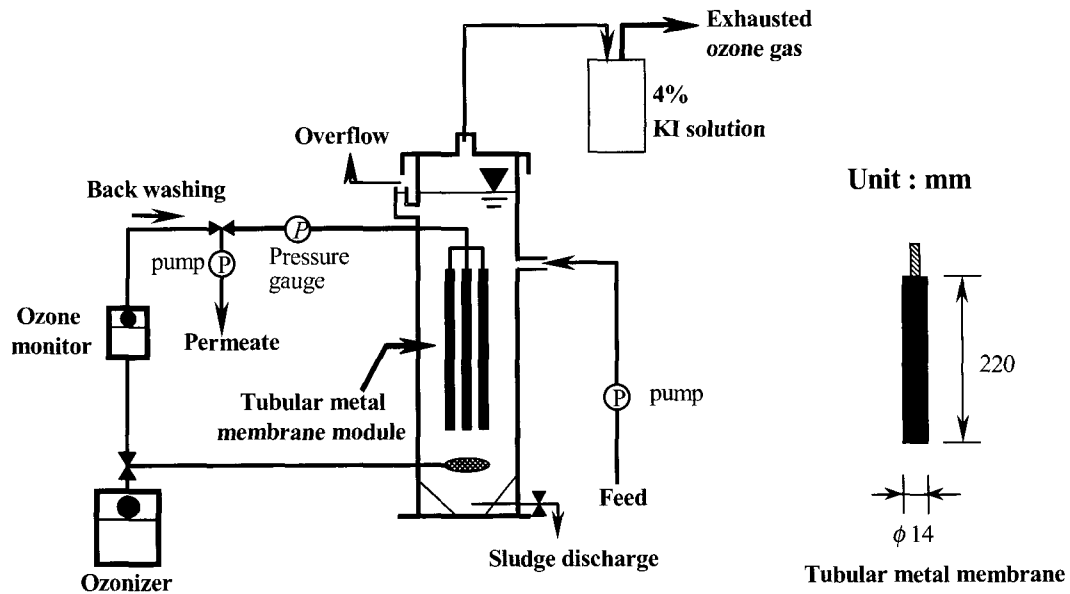


Fig. 1. Schematic diagram of micro-filtration system and outward of tubular metal membrane.

Table 1. Experimental Conditions for Ozonation

	Gas flowrate (L/min)	Ozone concentration (mgO ₃ /L)	Backwashing time (min)	Filtration time (min)	Type
Run 1	2	-	2	60	Real
Run 2	4	-	1	60	Real
Run 3	2	58	2	60	Real
Run 4	4	58	1	60	Real
Run 5	4	-	1	60	Synthetic
Run 6	4	58	1	60	Synthetic

Filtration conditions; Pressure 50 (kPa), pore size pore size 1(μ m), Back washing pressure 100 (kPa)

Table 2. Water Quality of Real Sewage

Item	BOD	CODcr	SS	T-N	T-P
	85(mg/L)	163(mg/L)	203(mg/L)	33(mgN/L)	1.6(mgP/L)

Table 3. Composition and Water Quality of Synthetic Sewage

Chemicals	Dose (mg/L)	Water quality
Glucose	190	75(mgC/L)
Poly-peptone	210	20(mgN/L)
NH ₄ Cl	75	22.3(mgN/L)
CaCl ₂ · 2H ₂ O	35	10(mgCa/L)
FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.25	0.05(mgFe/L)
MgSO ₄ · 7H ₂ O	170	17(mgMg/L)
NaHCO ₃	450	270(mgCaCO ₃ /L)
KH ₂ PO ₄	30	6.8(mgP/L)
BOD	250(mgO ₂ /L)	
Alkalinity	270(mgCaCO ₃ /L)	T-P
T-N	42.3(mgN/L)	NH ₄ ⁺ -N
		6.8(mgP/L)
		22.3(mgN/L)

Table 4. Parameters and Measured Methods

Parameter	Method
SS (mg/L)	Glass fiber, Whatman GF/C
Alkalinity (mgCaCO ₃ /L)	Standard method (Titration method) [13]
CODcr (mg/L)	Standard method (Hach DR-2010) [13]
BOD (mgO ₂ /L)	Standard method (5-day BOD test) [13]
T-N(mgN/L)	Standard method (In-line UV/Persulfate digestion and oxidation method)
T-P(mgP/L)	Standard method (Perchloric acid+vanadomolybdophosphoric acid method)
NH ₄ ⁺ -N(mgN/L)	Standard method (Phenate method)

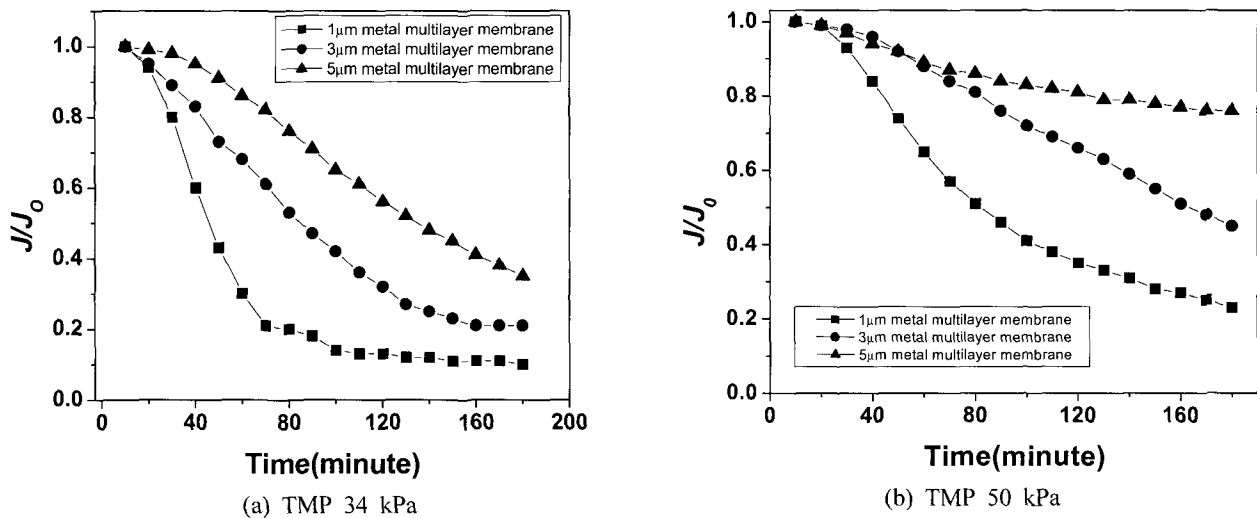


Fig. 2. The variation of flux to initial flux (J/J_0) at different TMP with respect to time. (Feed; SS 103 mg/L, BOD 72 mg/L, Temp. 20°C)

4. 결과 및 고찰

4.1. 막간차압(trans-membrane pressure)에 따른 여과특성

막 투과 유속이 정상상태에 도달하기까지의 구간에서는 막 투과 유속과 막간차압의 관계는 서로 선형적 비례관계에 있고 막 투과 저항과는 서로 반비례관계에 있다고 할 수 있다. 여기서 막간차압은 평균 조작 압력과 막 여과수의 압력차로 나타낼 수 있다. 실질적인 막 여과에 있어 초기에는 막간차압이 증가할수록 어느 정도 막 투과 유속이 증가하지만 시간이 지남에 따라 막 표면이나 내부 오염이 증가하게 되어 막간차압이 증가해도 막 투과 유속은 점점 감소하게 된다[14]. Fig. 2와 Fig. 3은 금속 막의 정밀여과에서 막간차압을 변화에 따른 J/J_0 (평균 막 투과 유속과 초기 막 투과 유속의 비)의 변화 및 저항 값의 변화를 나타낸 것이다.

금속 정밀 여과 막의 공칭 공경이 1 µm~5 µm의 범

위에서는 막 공경이 클수록 더 높은 J/J_0 값을 나타내었고 막간차압이 증가 할수록 더 높은 J/J_0 값이 진행 되는 경향을 보였다. 이는 막 공경이 클수록 여과에 따른 막 표면의 입자의 침적에 의한 케이크 층의 저항(R_c)과 막 내부 저항(R_p)이 감소하였기 때문이며 따라서 상대적으로 높은 막 투과 유속을 나타낸 것으로 볼 수 있다. 180분 여과시 각각의 막 공경에 대한 금속 막의 J/J_0 값을 비교한 결과, 막간차압 50 kPa에서의 값이 34 kPa에서의 여과시보다 약 2배 정도 높은 값을 나타내었다.

마찬가지로 3 종류의 공경이 다른 금속 막의 투과저항을 측정된 결과, 막간차압 34 kPa의 경우가 50 kPa보다 약 2.2배 정도 높은 케이크 층 저항과 전체 저항 값을 나타내었다. 또한 막 공경이 증가할수록 작은 저항 값의 분포를 보였으며 막의 저항 요소 중에서는 입자의 분리 막 표면의 침착으로 발생하는 케이크 층의 저항 값(R_c)이 전체 저항에서 큰 부분을 차지하는

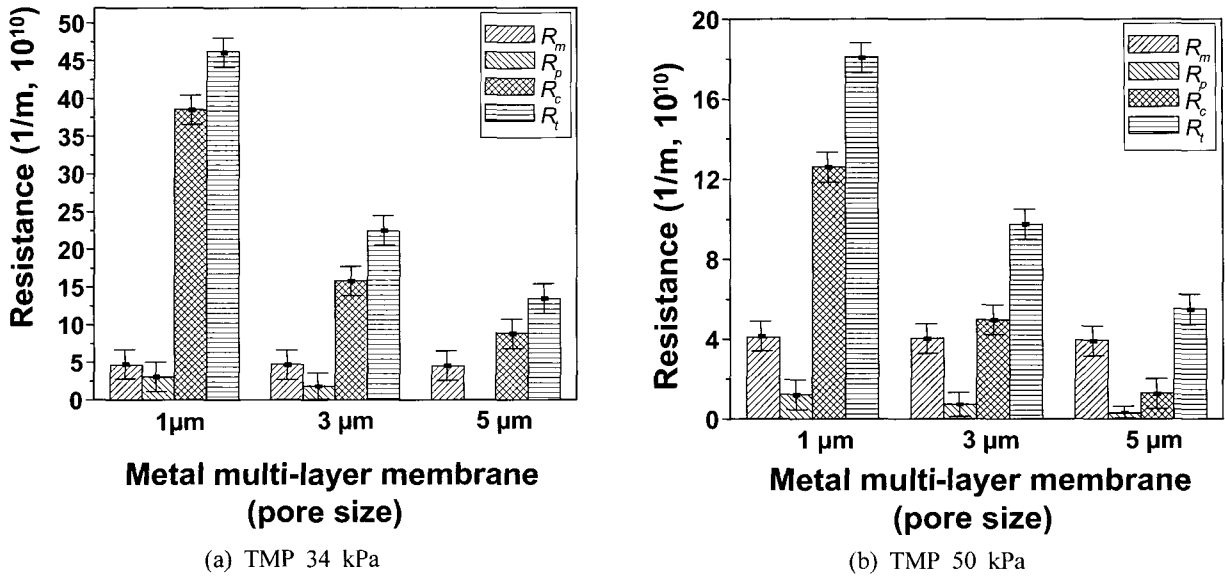


Fig. 3. The variation of membrane resistance at different TMP and membrane pore size. (Feed; SS 103 mg/L, BOD 72 mg/L, Temp. 20°C)

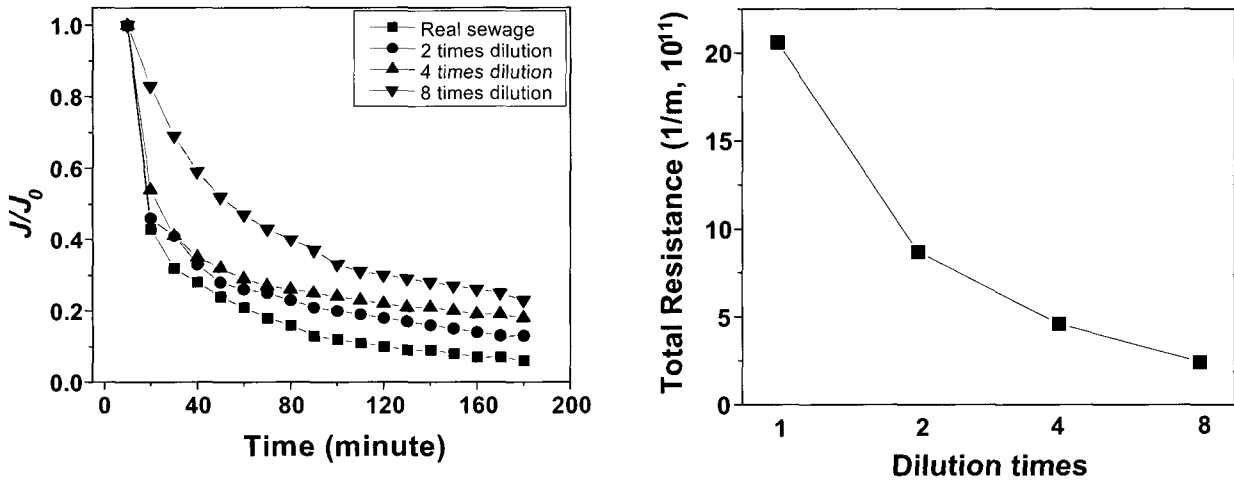


Fig. 4. The variation of J/J_0 and total resistance at different dilution times. (Nominal pore size 1 μm, Water quality of real sewage used was shown in Table 2)

것으로 나타났다.

4.2. 부유 고형물(SS) 농도변화에 따른 여과특성

공경 1 μm 금속 막을 이용하여 농도변화에 따른 J/J_0 값과 막 투과 저항의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 1 μm의 금속 막이 대상 공경 막의 범위 내에서 가장 양호한 여과 수질을 나타내었고 이에 따라 향후 오폐수 처리 공정에서의 적용 가능성을 고려하여 부유 고형물 농도 변화에 대한 대상 막 공경을 1 μm로 설정하였다. 부유고형물의 농도가 증가할수록 막

투과 유속이 감소하는 경향을 보였고 결과적으로 정밀 여과 공정에서 대상하수의 부유고형물 농도는 막 투과 유속에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 전체 저항 값도 여과대상수의 농도가 작아질수록 막 투과저항이 작은 것으로 나타났으며 180분 여과 후의 전체 저항 값을 비교한 결과 희석배수가 증가할수록 작은 전체 저항 값을 보였다. 이것은 부유고형물의 농도가 작아질수록 분리 막 표면의 부착저항을 증가시키는 부유물질과 내부 저항을 증가시키는 콜로이드나 용존성 유기물질의 양이 감소하였기 때문으로 사료된다.

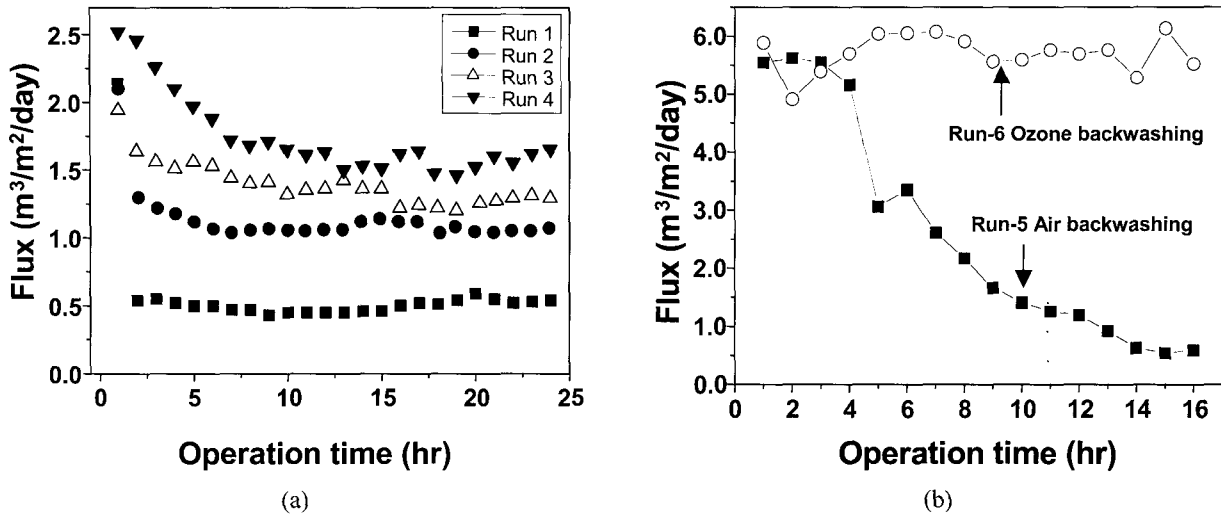


Fig. 5. Flux variation with respect to time in the case of air backwashing and ozone back washing. {(a: real sewage, b: synthetic sewage, Nominal pore size 1(μ m), Pressure: 50 (kPa)}

막 투과 유속의 부유 고형물 농도 의존성에 관련하여 세라믹 막을 이용한 혐기성 발효액의 십자형 여과 공정에서 부유 고형물의 농도가 고농도{10 g/L 이상} 일 경우 막 투과 유속은 부유 고형물 농도의 증가에 영향을 받지 않는다고 보고하였다[15].

4.3. 공기 및 오존 역세정에 따른 막 오염 저감 효과

오존과 공기 역세정에 대한 막 투과 유속의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 실제하수를 이용한 막 오염 저감 효과의 실험결과(Table 1, Run 1~Run 4)에서 오존 역세정을 행하였을 경우가 공기 역세정 보다 운전기간동안 더 높은 막 투과 유속을 나타내었다. 합성하수를 이용한 세정효과의 비교실험(Table 1, Run 5~Run 6)에서도 간헐적 오존 역세정을 실시한 경우가 공기 역세정을 적용한 경우보다 여과개시 16시간 경과 후 11 배 정도의 높은 막 투과 유속을 나타내었다.

이와 같이 오존역세정이 공기역세정보다 더 높은 막 투과 유속 회복율을 보여주는 이유는 역세정시의 오존의 물리적인 운동에너지에 의해 막 표면이나 막내부에 흡착된 오염물의 상당량을 막으로부터 박리시킬 뿐만 아니라 동시에 막 표면이나 막내부에 잔류되어 있는 유기오염물질(foulant)들이 오존과의 산화반응에 의해 무기화되어 내부 저항의 감소로 인해 더 높은 막 투과 유속을 유지하는 것으로 판단된다.

또한 합성 하수를 여과 대상으로 한 경우가 실제 하수를 이용한 경우보다 막 투과 유속 및 세정효과가 높

게 나타난 것은 합성 하수의 수질(Table 3)에서도 알 수 있듯이 부유 고형물의 농도가 실제 하수에 비해 훨씬 낮고 성분상 글루코스(glucose)나 폴리 펩톤(poly-peptone)과 같이 오존에 의해 쉽게 분해가 가능한 물질들이 주요 성분으로 되어 있기 때문이라 판단된다.

한편 오존 역세정에 대한 운전 인자로서 주입 가스 유량과 주입 시간에 대한 효과를 실험적으로 검토한 결과, 동일한 오존 주입량에서는 주입 시간을 길게 하기보다(Table 1, Run 3의 경우)는 주입 가스 유량을 더 많이 증가시킬수록(Table 1, Run 4의 경우) 높은 막 투과 유속을 나타내었다.

실제 하수를 이용하여 동일한 금속 막을 대상으로 공기 역세정과 오존 역세정을 연속적으로 적용하였을 경우, 막 투과 유속 및 회복율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 공기 역세정의 경우의 막 투과 유속의 회복율은 약 80%인 반면, 오존 역세정을 적용하였을 경우는 약 90%에 가까운 막 투과 유속의 회복율을 나타내었다.

따라서 간헐적 오존 역세정에 의한 막 오염 저감 방법은 여과의 진행에 동반하여 저하된 막투과 유속의 회복에 유효한 방법이며 또한 종래의 분리 막 시스템에서 주로 채용되어 온 막 여과수에 의한 역세정시 발생할 수 있는 비가역적 오염(irreversible fouling)에 대한 위험도를 낮출 수 있고 이에 따른 분리 막 시스템의 처리 효율 향상에 기여할 수 있는 하나의 대안이라 사료된다.

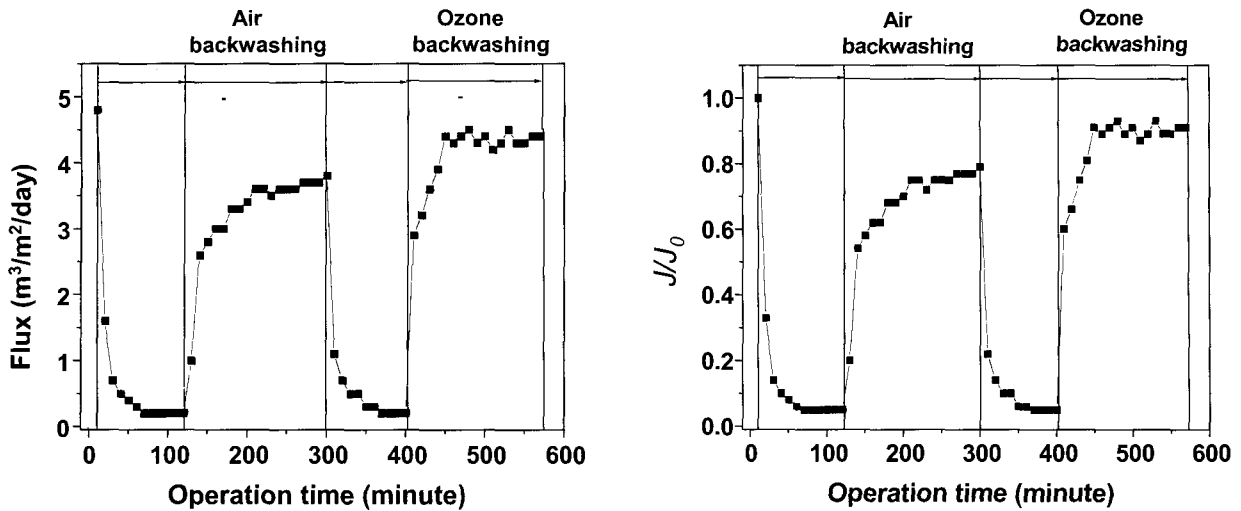


Fig. 6. The variation of flux and J/J_0 in the case of air backwashing and ozone back washing with real sewage. {Conditions: Gas flowrate 6 (L/min), Ozone concentration 58 (g/m³), Backwashing time 2 (min), Filtration time 30 (min), Nominal pore size 1(μm)}

Table 5. Experimental Conditions for Membrane Back Washing Cycle

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Filtration time (min)	5	10	20	30
Back washing cycle	2 min On, 2 min Off			
Other conditions;	Ozone concentration: 20 (mgO ₃ /L), Gas flowrate: 2 (L/min), Pressure: 50 (kPa), Operation time: 24 (hr) at each Run, Nominal pore size 1(μm)			

4.4. 세정주기에 따른 막 오염 저감 효과

오존가스를 이용한 막 오염 저감 효과는 이전의 실험결과를 통하여 확인한 바이다. 그러나 이러한 막 오염 저감 효과도 여과가 진행되어 막 투과 유속이 한계점, 즉 여과압력을 증가시켜도 더 이상 막 투과 유속이 증가하지 않는 시점에 도달한 후 막 세정을 행할 경우에는 막 세정효과가 저하될 우려가 있다. 따라서 동일한 여과조건 하에서 세정주기의 변화에 따른 막 투과 유속의 회복효과를 실험적으로 비교 평가하였다. 실험 조건은 Table 5에 나타내었고 그에 따른 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 실험의 대상원수(feed)는 K 하수종말 처리장의 폭기조 유입 원수를 사용하였다.

일정 여과조건하에서 여과 시간이 길어질수록 막 투과 유속의 회복효과가 저하됨을 알 수 있었다. 따라서 오존가스를 이용한 막 세정 방법을 적용할 경우 막 표면이나 막 내부에서 파울링 물질에 의한 비가역적인 막 오염이 발생하기 전에 세정을 실시하는 것이 바람직하다고 판단된다.

선행연구로서 폴리설펜 한외 여과 막 공정에서 외부

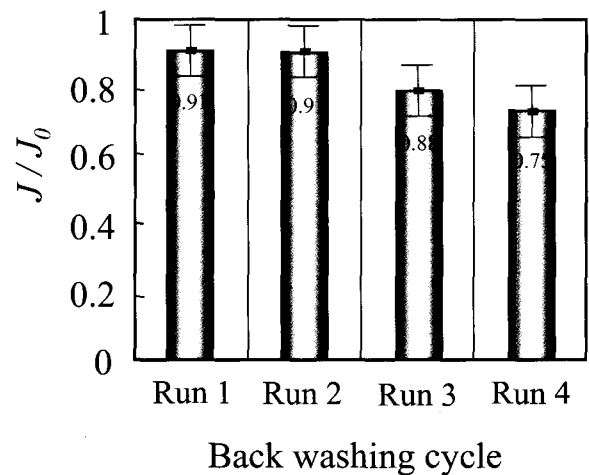


Fig. 7. Relationship between J/J_0 and back washing cycle.

로부터의 오존처리가 막 오염 저감에 효과적이거나 여과가 진행되어 입자에 의한 부착층의 압밀화가 진행된 경우는 오존처리의 효과가 저감된다는 연구결과가 보고 되어 있다[16]. 또한 본 연구에서 제시한 오존 주입에 의한 막 오염의 저감 방법은 막의 재질이 무기성인

금속이나 세라믹 재료의 분리 막에 한정되는 것으로 일반적인 고분자 여과 막의 경우에는 오존의 산화력에 견딜 수 있는 표면 처리를 행하지 않는 한 적용이 불가능 하다 할 수 있다.

5. 결 론

하수처리장 유입 원수를 대상으로 금속 막의 정밀 여과에 따른 막 오염 특성을 평가하고 운전인자 및 세정방법에 따른 막 오염 저감 효과를 실험적으로 검토하였다. 실험 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) 금속 막을 이용한 정밀 여과 공정에서 공칭 공경 $1\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 의 범위에서 막 공경이 클수록 더 높은 막 투과 유속과 낮은 케이크 층의 저항(R_c) 및 막 내부 저항(R_p) 값을 나타내었고, 분리 막의 막 투과 저항의 증가는 입자의 막 표면 축적에 의한 케이크 층의 저항(R_c)이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

2) 간헐적 오존 가스를 이용한 역세정은 공기에 의한 경우보다 막 오염 저감에 더욱 효과적인 것으로 나타났다으며 동일한 오존 주입량에서는 주입 시간을 길게 하기보다는 주입 가스 유량이 클수록 더 높은 막 투과 유속의 회복을 보였다.

3) 간헐적 오존 처리에 의한 막 오염 저감 효과를 지속하기 위해서는 막 여과와 그에 따른 세정주기를 가능한 짧게 유지하는 것이 효과적 운전방법이라 판단된다.

이상의 결과로부터 간헐적 오존 주입에 의한 역세정 방법은 분리 막의 막 오염 저감에 효과적인 기술로 판단되며 향후 보다 광범위한 막 분리 시스템의 보급에 있어 경쟁력을 향상시킬 수 있는 하나의 중요한 제어 기술이라 사료된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지역대학우수과학자 지원 사업(R05-2003-000-10400-0)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 한국막학회, 막분리-기초-, 자유아카데미 (1998).
2. R. S. Faibish, and Yoram Cohen, Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified

ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **191**, 1 (2001).

3. Sanjeev Redkar, Vinod Kuberkar and Robert H. Davis Modeling of concentration polarization and depolarization with high-frequency backpulsing, *J. Memb. Sci.*, **121**, 2 (1996).
4. G. Belfort, R. H. Davis, and A. L. Zydney, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in cross-flow micro-filtration, *J. Memb. Sci.*, **96**, 1 (1994).
5. M. Cheryan, Ph.D Ultrafiltration Handbook, Technomic Publishing Company, Inc., 130 (1986).
6. M. Heran, and S. Elmaleh, Micro-filtration through an inorganic tubular membrane with high frequency retrofiltration, *J. Memb. Sci.*, **188**, 2 (2001).
7. Keith N. Bourgeois, Jeannie L. Darby and George Tchobanoglous, Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness, *Wat. Res.*, **35**, 1 (2001).
8. S. T. Kelly, and Andrew L. Zydny, Mechanisms for BSA fouling during micro-filtration, *J. Memb. Sci.*, **107**, 1 (1995).
9. J. I. Carl, Bauer, P. Doleek and P. Mikulaek, Effects of backflushing conditions on permeate flux in membrane cross-flow micro-filtration of oil emulsion, *Desalination*, **127**, 2 (2000).
10. Ma H. Christopher N. Bowman and Robert H. Davis, Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification, *J. Memb. Sci.*, **173**, 2 (2000).
11. J. O. Kim, Production efficiency and mechanism analysis of membrane-coupled anaerobic organic acid fermenter, Doctoral dissertation, Kyoto University (1999).
12. アクアルネサンス編集委員会, 分離膜を複合した嫌気性廃水処理技術, アクアルネサンス技術研究組合 (1991).
13. APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition (1998).

14. W. S. H. Winston and K. K. Sirkar, Membrane handbook, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
15. 김종오, 액상 유기성 슬러지로부터 용존 유기물의 회수를 위한 막결합형 발효 시스템의 여과 특성, 멤브레인, **13**, 2 (2003).
16. 박영규, 폴리설펜 한외여과막 공정에서의 오존의 영향, 멤브레인, **11**, 4 (2001).