

# 침지형 막 분리 활성슬러지법에서 막의 재질 및 구조가 파울링에 미치는 영향

최재훈<sup>†</sup> · 김형수\*

(주)삼성엔지니어링 · \*성균관대학교 사회환경시스템공학과

(2007년 9월 6일 접수, 2007년 12월 18일 채택)

## Influence of Membrane Material and Structure on Fouling of a Submerged Membrane Bioreactor

Jae-Hoon Choi<sup>†</sup> · Hyung-Soo Kim\*

Environmental Business Team, Samsung Engineering Co., Ltd.

\*Department of Civil and Environmental Engineering, SungKyunKwan University

**ABSTRACT** : This work was performed to evaluate the effect of membrane material and structure on fouling in a submerged membrane bioreactor(MBR). Three types of microfiltration membranes with the same pore size of 0.1  $\mu\text{m}$  but different materials, polytetrafluoroethylene (PTFE), polycarbonate(PCTE) and polyester(PETE), were used. While PETE membrane exhibited the most rapid flux decline throughout the operation, PCTE and PTFE had a similar tendency with regard to permeability. Difference in permeability between PETE and the other membranes gradually decreased with time, which was probably due to chemical cleaning. The higher TOC rejection of PETE membrane could be attributable to its faster fouling, resulting from a larger amount of foulants to get attached to the membrane in a shorter time. DOC fractionation using a DAX-8 resin showed that the composition of each fraction between the supernatant and permeates did not change significantly with operation time, indicating that membrane hydrophilicity/hydrophobicity was not a dominant factor affecting to MBR fouling in this study. Compared to other membranes, the fouling of PETE membrane was more influenced by pore clogging (irreversible fouling), which would probably contribute to a higher organic rejection of the PETE membrane.

**Key Words** : Membrane Hydrophilicity/Hydrophobicity, Municipal Wastewater Treatment, Permeability, Submerged Membrane Bioreactor, Surface Roughness

**요약** : 본 연구는 도시하수 처리를 위한 침지형 막 분리 활성슬러지법(membrane bioreactor: MBR) 시스템에서 막 재질 및 구조가 파울링에 미치는 영향을 조사하기 위하여, polytetrafluoroethylene(PTFE), polycarbonate(PCTE) 및 polyester(PETE)의 정밀여과 막(기공 크기: 0.1  $\mu\text{m}$ )을 사용하였다. 120일의 운전기간 동안 PETE막 여과속도는 다른 막들에 비해 가장 빠른 감소경향을 보였으나, 화학세정을 할수록 점차 PCTE 및 PTFE막과 유사한 여과속도 감소경향을 보였다. PETE막의 유기물 제거율이 다른 막들에 비해 약간 높게 나타났으며, 이것은 막의 빠른 파울링 발생과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 반응조내 슬러지 상징액 및 막 여과수에 존재하는 DOC성분을 친수성 및 소수성으로 분획한 결과, 본 연구에서는 막의 친수성/소수성이 MBR 파울링에 미치는 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 파울링이 발생한 막들의 각종 여과저항 값을 분석한 결과, PETE막은 비가역적 파울링에 의한 영향이 다른 막들에 비하여 컸으며, 유기물 제거율에도 긍정적인 영향을 미친 것으로 판단된다.

**주제어** : 막 친수성/소수성, 도시하수 처리, 여과속도, 침지형 막분리 활성슬러지법, 표면거칠기

### 1. 서론

막분리 활성슬러지법(membrane bioreactor: 이하 “MBR”)은 기존 활성슬러지법인 부유형 생물처리법과 정밀여과(micro-filtration: 이하 MF) 막 등에 의한 고액분리(solid-liquid separation)가 결합된 방법이다. MBR은 완전한 고액분리, 슬러지 발생량 저감, 양질의 처리수 생산, 시설설치에 소요되는 부지가 작은 점 등으로 인하여, 1960년대 말 미국 Dorr-Oliver사에 의해 처음 개발된 후, 빌딩배수 재생 및 이용 시

스템, 소규모 생활하수 처리, 산업폐수 처리 등의 분야에서 많이 적용되고 있다.<sup>1)</sup> 최근에는 MF 막을 이용한 적용 사례가 많으며 운전에너지 저감을 목표로 개발된 침지형 MBR 보급이 한층 많아지고 있다.

그러나, MBR 시스템이 수처리 분야에서 더욱 다양하게 적용되기 위해서는 운전 시 발생하는 파울링 문제를 해결하여야 한다. MBR 파울링은 막과 오염물질 사이의 복잡한 상호작용을 통하여 발생되고 있으나, 아직 그 메커니즘은 확실하게 밝혀져 있지 않다. 막 파울링 문제를 해결하기 위하여 약품 세정을 자주 실시하면 막 여과능력은 상당히 회복되지만, 잦은 세정으로 인한 운전 및 유지 비용이 높아지는 단점이 있어 빈번한 약품 세정은 바람직하지

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: jaehoonchoi2@hanmail.net

Tel: 02-2148-4400

Fax: 02-2148-4003

않다. 그러므로, 미리 막 파울링 발생을 억제시켜 MBR 시스템을 장시간 안정적으로 운전할 수 있는 연구가 필요한 실정이다. 지금까지 한계 여과유속 이하에서의 운전, 응집제 투입, 폭기 조건의 최적화, 간헐 흡입여과 등 다양한 운전조건에 대한 연구가 많았다.<sup>2)</sup> 또한 미생물반응에서 중간대사 산물 및 균체의 고분자물질(extracellular polymeric substances; EPS)이 막 기공(membrane pore) 폐색(clogging)에 관여하는 것으로 보고되었으며,<sup>3)</sup> MBR 파울링에서의 미생물 역할에 대한 연구도 발표되었다.<sup>4)</sup>

한편, MBR에서의 파울링은 막과 반응조내 슬러지(mixed liquor) 사이의 상호작용에 의해 발생하므로 막의 친수성/소수성(hydrophilicity/hydrophobicity), 표면전하(surface charge), 기공크기(pore size) 및 기공크기 분포(pore size distribution) 등 막의 특성도 파울링에 영향을 미치는 중요한 인자들이다. 그러므로, 최근에는 막 재질의 영향에 대한 연구도 보고되었는데, 도시하수 처리를 위한 침지형 MBR 파일럿 플랜트(pilot plant)에서 polyethylene(PE) 및 polyvinylidene-fluoride(PVDF) 막의 파울링 특성을 비교하였다.<sup>5)</sup> 이 연구에서 PVDF막이 PE막보다 비가역적(irreversible) 파울링 감소에 효과가 더 컸음을 밝혔다. 그러나, 아직 막의 재질이 파울링에 미치는 영향에 대한 연구는 많이 부족한 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 같은 기공크기를 가지고 있으나 다른 재질 및 구조로 된 MF막, 즉 polytetrafluoroethylene(PTFE), polycarbonate(PCTE) 및 polyester(PETE) 막을 선정, 동일한 반응조에 투입하여 도시하수를 처리하면서 발생하는 MBR 운전 및 파울링 특성을 비교, 평가하였다.

## 2. 기초 이론 및 실험 방법

### 2.1. MF막 특성

본 실험에서 사용된 막들은 0.1 μm의 기공크기를 가진 MF막들로서 각각 PETE, PCTE 및 PTFE 재질을 사용하였다. PETE 및 PCTE막(GE-Osmonics, USA)은 track-etched 공법으로 제조된 것으로, 막의 앞면 및 뒷면의 공경(pore size)이 동일한 cylindrical porous구조로 되어 있다. 한편, PTFE막(Sumitomo Electric, Japan)은 interwoven sponge-like 기공구조를 갖고 있으며 기공크기의 분포도가 track-etched 막보다 넓은 특징을 갖고 있다.

침지형 막 모듈은 제조사로부터 구입한 시트(sheet) 상태의 막과 평판형 모듈(210 × 297 mm)을 이용하여 직접 제작하였으며, 각 모듈의 막 표면적은 0.1 m<sup>2</sup>이었다. 막 특성을 파악하기 위하여 표면전하, 접촉각(contact angle) 및 표면 거칠기(surface roughness)를 분석하였다. 막 표면전하는 streaming potential analyzer(EKA, Anton Paar, Austria)를 사용하여 pH 변화(pH 2~10)에 따라 측정하였다. 측정을 위하여 10 mM 염화나트륨(NaCl) 용액을 전해질(electrolyte)로 사용하였으며 일정한 온도(25 °C)에서 모든 측정이 이루어졌다. 접촉각 측정은 막의 친수성/소수성을 파악

하기 위한 방법으로 측각기(VCA Optima Systems, AST Product Inc., USA)를 이용하여 막의 표면에 0.5~1 μL의 물방울을 떨어뜨린 후(sessile drop method) 형성되는 물방울과 막 표면 사이의 각도(접촉각)를 측정하였다. 막의 표면 거칠기는 AFM(atomic force microscopy) 측정장치(Dimension 3100TM, Veeco Metrology Group, USA)를 이용하여 tapping mode 및 phase contract방식으로 측정하였다. 막의 표면전하, 접촉각 및 표면 거칠기 측정결과를 Table 1에 나타내었다. 또한, 연속운전을 시작하기 전에 신막(fresh membrane)의 여과성능을 파악하기 위하여 순수 여과속도(pure water permeability: 이하 PWP)를 3회 측정하여 Table 1에 표시하였다. 막의 특성을 분석한 결과, PTFE막이 조사대상 막들 중에서 친수성이 가장 강하고 막 표면도 훨씬 거칠었으며, 또한 PWP값도 가장 높게 나타났다.

### 2.2. 실험장치

하나의 반응조(유효용적: 24.3 L)를 균등하게 3등분한 후, 3종의 MF막을 각각 침적시켜 막의 여과운전 특성을 살펴보았다. 구체적인 실험장치 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 막모듈 하부에는 막 파울링 완화 및 유사한 유체흐름(hydrodynamic) 상태를 제공하기 위하여 개별의 산기관(diffuser)을 설치, 유사한 폭기 강도(air flow rate intensity: 1.15~1.17 m<sup>3</sup> · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>)로 공기를 공급하였다.

**Table 1.** Properties of the MF membranes used in this study

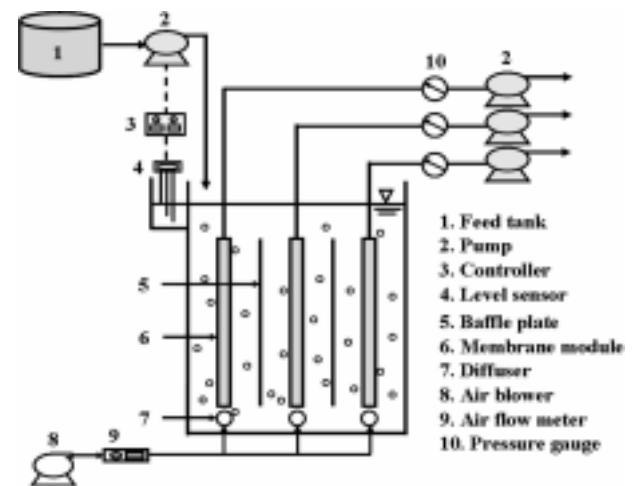
Item	PETE	PCTE	PTFE
Zeta potential(mV) <sup>a</sup>	-23.5	-15.8	-14.7
Contact angle(°) <sup>b</sup>	66.0 ± 4.4	66.2 ± 2.8	49.1 ± 5.4
Mean roughness(nm) <sup>c</sup>	8.3 ± 1.5	11.6 ± 0.1	131.5 ± 31.9
Permeability(L · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> · kPa <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	20.5 ± 2.9	26.7 ± 3.0	29.5 ± 7.5

<sup>a</sup> Ionic strength = 10 mM NaCl; pH = 7.0 ± 0.2; temperature = 25 °C.

<sup>b</sup> Data are expressed as mean ± standard deviation(n = 5).

<sup>c</sup> Surface roughness were measured in triplicate(mean ± standard deviation).

<sup>d</sup> The filtration test was performed using Milli-Q water at 29 °C (n = 3).



**Fig. 1.** Experimental setup.

**Table 2.** Operation conditions

Item	Value(range)
Initial permeate flux(L · m <sup>2</sup> · h <sup>-1</sup> )	9.1
Initial MLSS <sup>a</sup> (mg · L <sup>-1</sup> )	1,600
HRT(h)	8
SRT(d)	15
Temperature(°C)	26~29
Filtration mode	Intermittent (3-min suction, 2-min pause)

<sup>a</sup> MLSS : mixed liquor suspended solids

반응조의 식중 슬러지(seed sludge)와 원수(feed wastewater)는 싱가포르공화국의 B 하수 처리장으로부터 공급되었다. 120일 동안 공급된 도시하수(municipal wastewater)의 평균 수질은 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand: 이하 COD) 378.6 ± 171.5 mg · L<sup>-1</sup>, 총 질소(total nitrogen: 이하 T-N) 52.7 ± 5.9 mg · L<sup>-1</sup>, 부유성 고형물질(suspended solids: 이하 SS) 244.0 ± 99.9 mg · L<sup>-1</sup>, 휘발성 고형물질(volatil suspended solids: 이하 VSS) 175.4 ± 51.7 mg · L<sup>-1</sup>이었다. 반응조의 운전조건을 Table 2에 나타내었으며, 반응조내 pH를 7.0 ± 0.1로 유지하기 위하여 0.25 M 중탄산나트륨(NaHCO<sub>3</sub>)을 pH 조정장치(HD PH-P1, Etatron DS, Italy)를 통하여 자동주입 하였다.

2.3. 막 세정

파울링이 발생한 막의 여과속도(permeability)를 회복시키기 위하여 43일 및 82일째에 물리 및 화학 세정을 실시하였다. 물리적 세정(physical cleaning)은 부드러운 스펀지로 먼저 막 표면에 붙은 파울링 유발물질들을 제거한 후 수돗물로 세척하였다. 화학적 세정(chemical cleaning)은 강산 및 강염기 용액을 이용하였다. 먼저, 1%(w/v) 염산(HCl) 용액에 막 모듈을 30분간 침적시킨 후, 수돗물로 세정하였다. 그런 다음, 막 모듈을 0.5%(w/v) 차아염소산나트륨(NaClO) 용액에 2시간 침적시킨 후, 마지막으로 수돗물로 막을 세정하였다.

파울링이 발생한 막의 가역적(reversible) 및 비가역적 파울링 정도를 평가하기 위하여, 82일째에 각 세정단계를 거친 막의 PWP를 측정된 후 다음 식으로 각 단계의 여과저항 값을 계산하였다.

$$R_t = R_m + R_c + R_p = \frac{\Delta P}{\mu J} \times 3600 \quad (1)$$

여기서, R<sub>t</sub>는 총 여과저항 값(m<sup>-1</sup>), R<sub>m</sub>은 막 고유저항 값, R<sub>c</sub>는 케익 여과저항 값, R<sub>p</sub>는 막 폐색 여과저항 값, J는 여과속도(m<sup>3</sup> · m<sup>2</sup> · h<sup>-1</sup>), TMP는 막간압력(Pa), μ는 여과수의 점성계수(Pa · s)를 의미한다. 순수(pure water)를 이용한 여과속도는 (1) 파울링이 발생한 막, (2) 물리 세정을 실시한 막, (3) 물리 및 화학 세정을 마친 막을 대상으로 측정하였다. R<sub>t</sub>는 (1)번 단계에서 얻어진 여과저항 값, R<sub>m</sub>는 신막(fresh membrane)의 순수 여과저항 값, R<sub>c</sub>는 (2)번

단계에서 얻어진 여과저항 값에서 R<sub>m</sub>을 차감한 값을 의미한다. R<sub>p</sub>는 (3)번 단계에서 얻어진 여과저항 값에서 (2)번 단계에서 계산된 여과저항 값을 차감하여 구한다. (1)번 단계에서 직접 얻은 R<sub>t</sub>값과 각 단계에서 구해진 여과저항의 합(R<sub>m</sub> + R<sub>c</sub> + R<sub>p</sub>)의 차이는 2.5% 미만으로 거의 일치하였다.

2.4. 분석방법

반응조내 슬러지 상정액(supernatant)은 슬러지를 원심 분리기(6500, Kubota, Japan)로 속도 1,500 × g 및 4°C에서 원심 분리한 후 다시 0.45 μm 멤브레 필터(GN-6 Metrical®, Pall, USA)로 여과 처리한 것을 말하며, 여기에 존재하는 용존 유기 및 무기물질을 분석하였다. 원수의 COD, SS 및 VSS농도는 Standard Methods<sup>6)</sup>에 있는 분석방법에 따라 측정하였다. 총 유기탄소(total organic carbon: 이하 TOC) 및 용존 유기탄소(dissolved organic carbon: 이하 DOC)는 TOC 분석기(TOC-VCSH, Shimadzu, Japan)를 사용하여 NPOC(non-purgeable organic carbon)방법으로 정량하였다. 유입하수의 T-N농도도 동일한 TOC분석기를 이용하여 촉매산화 및 고온연소법(710°C)으로 측정하였는데, 이 분석법은 일본 JIS (Japanese Industrial Standards)의 총 질소 측정방법 중에서 열분해법에 기초한 것이다. 반응조내의 MLSS 및 MLVSS (mixed liquor volatile suspended solids)는 원심 분리법을 이용하여 정량하였다.<sup>7)</sup>

슬러지 상정액 및 막 여과수 DOC를 친수성/소수성으로 세분하기 위하여 Supelite DAX-8 수지(Supelco, USA)를 사용하였다. 0.45 μm 멤브레 필터로 여과한 대상원수를 DAX-8 수지에 통과시키기 전과 후의 DOC농도를 측정하여 친수성 및 소수성의 비율을 결정하였다(소수성 물질: DAX-8 수지에 흡착, 친수성 물질: DAX-8수지에 흡착되지 않음). 또한 슬러지 상정액 및 막 여과수 분자량 분포는 Amicon stirred cell(Model 8050, Millipore, USA)과 1 kDa 및 10 kDa 분획분자량(molecular weight cutoff: 이하 MWCO)을 가진 regenerated cellulose로 만들어진 한외 여과 막(Ultracel series, Millipore, USA)을 이용하여 분획하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 여과특성

120일간의 연속 운전기간 동안 막 여과속도 측정을 통하여 MF막들의 파울링 특성을 관측하였다(Fig. 2). 운전기간 동안 막들은 비교적 파울링이 빠르게 발생하여 모두 2번(day 43 및 day 82)의 물리 및 화학세정을 실시하였다. 3개의 막 중에서 PETE막은 가장 빠르게 여과속도가 감소하였으며, PCTE 및 PTFE막은 비슷한 여과속도 감소율을 보였다. 동일한 활성슬러지를 유사한 초기속도로 여과 하였으므로, 여과속도 감소율의 차이는 막의 특성들(예: 기공크기, 공극률(porosity), 막의 구조, 막의 친수성)로 인하여 발생된 것으로 판단된다. 본 연구에서는 유사한 기공크기를 가진 MF막들을 사용하였으므로, 기공크기가 파울링 발생속도에 미치는 영향은 매우 작을 것으로 생각된다.

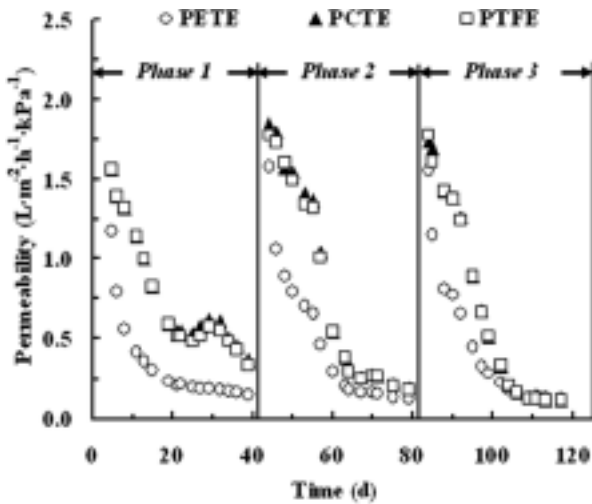


Fig. 2. Evolution of membrane permeability during the operation.

반면, 앞서 언급하였듯이 PETE막은 3개의 막 중에서 가장 낮은 PWP값을 갖고 있는 것으로 분석되었다. 일반적으로 PWP는 공극률, 막의 구조 및 친수성 등의 영향을 많이 받는다. 낮은 PWP를 갖는 막에 상대적으로 높은 초기 여과속도를 설정할 경우 파울링이 빨리 발생할 수 있다. 즉, 높은 여과속도의 설정은 막의 기공에 한층 많은 오염 부하량을 발생시켜 파울링 물질들이 막 표면 및 내부에 빠르게 부착될 수 있다. 이로 인하여 막 표면에 파울링층(fouling layer) 형성 및 압축이 활발하게 일어나며 막 기공크기의 축소를 유발시킬 수 있다. 그러므로, PETE막의 빠른 파울링 발생은 낮은 PWP에 비해 상대적으로 높은 초기 여과속도가 파울링 발생원인 중의 하나이며, 이것은 막의 공극률 및 구조 등과도 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

또한, 물리 및 화학 세정을 실시함에 따른 막들의 여과속도는 점차 유사한 변화를 보였다. 즉, 막 세정을 실시한 후의 상태인 Phase 2 및 3에서는 PETE막과 PCTE 및 PTFE막 사이의 여과속도 차이가 점차 감소하는 경향을 보였으며, 이것은 화학약품으로 인한 막 표면성질의 변화가 원인 중의 하나로 판단된다. 기존의 연구에 의하면 화학 세정을 실시할 경우 막 표면전하 및 여과속도가 변하는 것으로 보고되고 있다.<sup>8)</sup> 그러므로, 막 세정 전후의 여과속도 변화의 원인을 정확히 파악하기 위해서는 세정 전후의 표면전하, 친수성 등의 막 표면특성의 변화에 대한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

### 3.2. 유기물 제거

반응조내의 슬러지 상징액과 막 여과수의 유기물 농도를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 운전기간 동안 슬러지 상징액은  $9.9 \pm 1.1 \text{ mg DOC} \cdot \text{L}^{-1}$ , PETE막 여과수는  $7.4 \pm 0.5 \text{ mg TOC} \cdot \text{L}^{-1}$ , PCTE막 여과수는  $7.9 \pm 0.8 \text{ mg TOC} \cdot \text{L}^{-1}$ , PTFE막 여과수는  $7.5 \pm 0.7 \text{ mg TOC} \cdot \text{L}^{-1}$ 로 나타났으며, 유기물 제거율은 각각 25%(PETE막), 20%(PCTE막) 및 24%

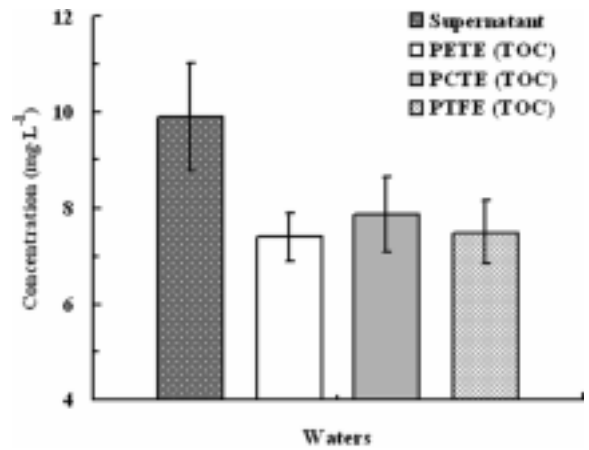


Fig. 3. Concentrations of supernatant DOC and permeate TOC during the operation.

(PTFE막)로 PETE막이 PCTE 및 PTFE막보다 약간 높은 제거율을 보였다. 즉, PETE막은 여과속도가 가장 빠르게 감소한 반면에 유기물 제거율은 가장 높게 나타났다. 이것은 PETE막이 다른 막들에 비하여 빠른 오염물질 부착으로 인한 케익층(cake layer) 형성과 기공크기 감소 등 빠른 막 파울링 발생이 원인인 것으로 판단된다. MBR시스템에서 막 파울링은 미생물세포(microbial cell), 입자, 유기물 등의 흡착 때문에 발생하므로 용질(solute) 제거효율에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 파울링이 발생한 막은 일반적으로 막 표면에 형성된 케익층이 전처리 여과 필터(prefilter) 역할을 수행하여 용질의 부착 및 체거름(sieving)하기 때문에 한층 높은 제거율을 보인다. 또한, 기공크기의 감소는 대류흐름과 함께 막 표면이나 케익층으로 이동하는 파울링 물질량 변화를 일으킨다. 파울링 정도가 심하지 않은 운전 초기상태에서 막은 용질을 점진적으로 흡착하여 파울링 정도가 점차 심하게 된다. 그러한 파울링 진행과정에서 기공크기 축소는 용질 및 입자상 물질 제거율을 상승시킨다.

케익층 형성 및 기공크기의 축소 정도를 평가하기 위하여 반응조의 슬러지 상징액 및 막 여과수의 분자량(molecular weight) 분포를 측정하였다(Fig. 4). 120일의 운전기간 동안 6회 시료를 채취하여 분획분자량(MWCO) 1 kDa 및 10 kDa의 한외 여과 막(ultrafiltration membrane)을 사용하여 분석하였다. 각 시료의 DOC농도는  $9.9 \pm 1.0 \text{ mg L}^{-1}$ (상징액),  $7.3 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ (PETE막 여과수),  $7.5 \pm 0.5 \text{ mg L}^{-1}$ (PCTE막 여과수) 및  $7.6 \pm 0.6 \text{ mg L}^{-1}$ (PTFE막 여과수)이었다. 슬러지 상징액에는 10 kDa을 넘는 분자량을 가진 용존물질이 15% 정도 함유되어 있었으나, 막 여과수에는 모두 10% 미만이었다. 슬러지 상징액은 막 여과수 보다 분자량이 큰 유기물질을 많이 함유하고 있었으며, 이것은 막에 형성된 케익/파울링물질(cake/foulant) 층이 분자량이 큰 물질을 제거하였기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup> PCTE막 여과수는 다른 막 여과수에 비해 10 kDa 이상의 물질을 약간 더 함유하고 있는데, 이것은 앞서 언급한 permea-

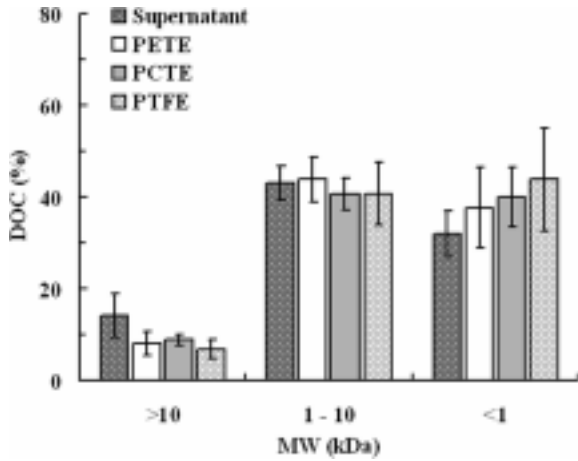


Fig. 4. MWCO analysis of the supernatant and permeates in the MBR.

bility 저하속도, 유기물 제거율과 일치하는 경향을 보인 것으로 판단된다. 즉, PCTE막에서의 케익/파울링 층 형성은 다른 막에 비해 느리거나 활발하지 못하여 막 여과수에 상대적으로 분자량이 큰 물질들이 존재하는 것으로 생각된다.

### 3.3. 용존 유기물의 친수성/소수성

수중에 존재하는 유기물질, 특히 소수성 물질이 막의 소수성질과의 상호작용에 의한 흡착과 이를 통한 막 파울링에 미치는 영향을 평가하기 위하여 슬러지 상정액 및 막 여과수의 DOC성분을 친수성 및 소수성으로 분별하였다(Fig. 5). 수중에 존재하는 소수성 유기물질은 DAX-8수지에 흡착되며, 친수성 유기물질은 수지에 흡착되지 않는 성질을 이용하여 분획하였다. 일반적으로 소수성 유기물은 친수성 유기물에 비해 극성(polarity)이 약하며 분자량이 더 큰 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 막의 소수성은 파울링에 영향을 미치는 중요한 요소로, MBR시스템에서는 소수성의 용존 물질 및 미생물세포 막에 흡착하는 소수성 반응(hydrophobic interaction) 때문에 소수성 막보다 파울링이 더욱 심하게 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 접촉각 분석 결과(Table 1), 본 연구에 사용된 막중에서는 PTFE막이 가장 친수성이 강하며 PETE와 PCTE막은 상대적으로 친수성이 약한 것으로 평가되었다. Fig. 5의 분획결과에서는, 소수성이 강하며 가장 빨리 파울링이 발생한 PETE막 여과수가 비슷한 소수성을 가지고 있지만 가장 파울링이 늦게 발생한 PCTE막 여과수에 비해 소수성 용존 유기물을 오히려 적게 함유하고 있는 것으로 나타났다. 그러므로, 본 연구에서는 막의 소수성과 파울링 사이에는 밀접한 관련성을 발견할 수 없었다. 다양한 소수성질을 가진 한외 여과 막들을 이용하여 막의 소수성이 파울링에 미치는 영향을 조사한 기존 연구에서, 소수성이 약한 막들이 오히려 소수성이 강한 막들보다 파울링이 빠르게 발생한 것으로 보고되고 있다.<sup>12)</sup> 또한, 소수성을 가진 단백질(bovine serum albumin) 제거율 실험에서도 막 여과의

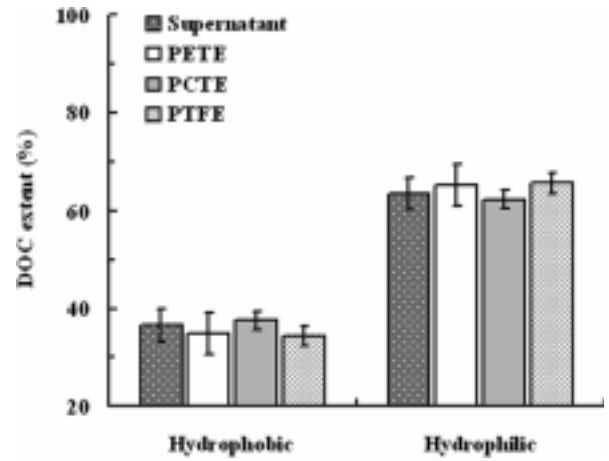


Fig. 5. Fractionation of DOC in the supernatant and permeates of the MBR.

초기단계를 제외하고는 막 소수성이 소수성 유기물 흡착에 영향을 크게 미치지 않는 것으로 보고하고 있다.<sup>13)</sup> 그러므로, MBR 시스템의 장기 운전에서는 막 소수성이 초기 운전 단계를 제외하고는 막 파울링에 미치는 영향이 크지 않은 것으로 보고되고 있으며,<sup>2)</sup> 본 연구에서도 막 소수성은 파울링에 큰 영향을 미치지 못하였음을 알 수 있었다.

### 3.4. 막의 여과저항 값

사용된 3종의 막들에 모두 파울링이 발생한 82일째에 운전을 중단한 후, 물리 및 화학세정을 실시하였다. 또한, 막의 가역적 및 비가역적 파울링의 정도를 평가하기 위하여 각 세정 단계를 거친 막들의 PWP를 측정하여 여과저항 값  $R_c$ ,  $R_p$ ,  $R_m$  및  $R_f$ 를 구하였다(Fig. 6). 가역적 막 파울링(여기서는  $R_c$ 를 의미함)은 물리적 세정으로 제거 가능한 것을 의미하며, 비가역적 파울링( $R_p$ 를 나타냄)은 화학 세정을 통하여서만 제거 가능한 것을 의미한다. 각 여과저항 값의 결과로부터, 다른 막보다 PETE막의 파울링 발생은 비가역적 저항값이 높은 것이 원인인 것으로 판단된다. 침지형 MBR에서 비가역적 파울링은 반응조내 활성슬러지의 용존 물질 때문인 것으로 보고되고 있다.<sup>5)</sup> 그러므로 높은  $R_p$ 값은 막 기공 폐색에 의한 것으로 다른 막에 비하여 PETE막의 유기물 제거율이 낮은 것과 밀접한 상관관계를 갖고 있는 것으로 판단된다.

모든 막들에게서 파울링이 발생한 시점에 여과저항 값을 측정하여  $R_f$ 를 비교하였을 경우, 가장 빠른 파울링이 발생한 PETE막보다 PTFE막이 약간 더 높은 값을 나타내었다. 이것은 스펀지로 막 표면을 세정하였을 때 발생하는 세정정도의 차이 때문인 것으로 판단된다. 또한  $R_f$ 값의 차이는 막의 표면 거칠기에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 나노 여과(nanofiltration) 및 역삼투(reverse osmosis) 막을 이용한 기존 연구에 의하면, 표면이 거친 막일수록 콜로이드 파울링이 더 많이, 심하게 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>14,15)</sup> 이것은 거친 표면을 가진 막 표면의 valley-filling에 의해 콜로이드 입자 축적이 쉽기 때문에 발생하는 현

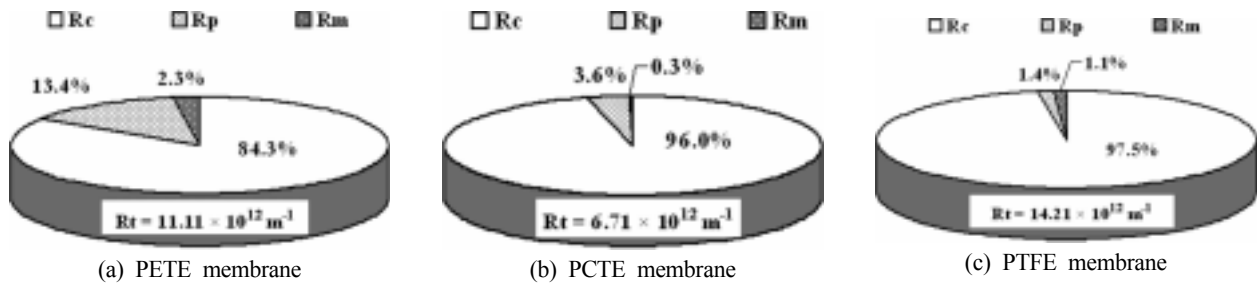


Fig. 6. Filtration resistances of the fouled membranes.

상이다. 그러므로, 본 연구에서도 PETE막에 비해 PTFE막에서 더 높은  $R_t$ 값이 나타난 것은 훨씬 거친 표면을 가진 PTFE막에 파울링 유발물질들이 더 많이 축적되었기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 도시하수 처리를 위한 침지형 MBR 시스템에서 막 재질 및 구조가 파울링에 미치는 영향을 파악하기 위하여 실시되었다. 운전기간 동안 PETE막의 여과속도는 실험에 이용된 3종의 막중에서 가장 빨리 감소하였으며, 화학 세정을 실시할수록 차츰 모든 막들이 비슷한 여과속도 감소경향을 보였다. PETE막의 유기물 제거율이 다른 막들에 비해 약간 높게 나타났으며, 이것은 막의 빠른 파울링 발생과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 반응조 내 슬러지 상정액 및 막 여과수에 존재하는 DOC성분을 DAX-8수지로 분획한 결과, MBR을 장기 운전하는 동안 막의 친수성/소수성은 파울링에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 파울링이 발생한 막들의 각종 여과저항 값을 분석한 결과, PETE막은 비가역적 파울링에 의한 영향이 다른 막들에 비하여 컸으며, 유기물 제거율에도 긍정적인 영향을 미친 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. Visvanathan, C., Ben Aim, R., and Parameshwaran, K., "Membrane separation bioreactors for wastewater treatment," *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **30**(1), 1~48(2000).
2. Le-Clech, P., Chen, V., and Fane, T. A. G., "Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment," *J. Memb. Sci.*, **284**(1-2), 17~53(2006).
3. Nagaoka, H., Ueda, S., and Miya, A., "Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process," *Water Sci. Technol.*, **34**(9), 165~172(1996).
4. Piao, J., Fukushi, K., and Yamamoto, K., "Bacterial community structure on membrane surface and characteristics of strains isolated from membrane surface in submerged membrane bioreactor," *Sep. Sci. Technol.*, **41**(7), 1527~1549(2006).
5. Yamato, N., Kimura, K., Miyoshi, T., and Watanabe, Y., "Difference in membrane fouling in membrane bioreactors(MBRs) caused by membrane polymer materials," *J. Memb. Sci.*, **280**(1-2), 911~919(2006).
6. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., American Public Health Association, New York(1995).
7. JSWA, Japanese Standard Methods of the Examination of Wastewater, Japan Sewage Works Association, Tokyo(1997).
8. Al-Amoudi, A., Williams, P., Mandale, S., and Lovitt, R. W., "Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability," *Sep. Purif. Tech.*, **54**(2), 234~240 (2007).
9. Elmaleh, S. and Abdelmoumni, L., "Cross-flow filtration of an anaerobic methanogenic suspension," *J. Memb. Sci.*, **131**(1-2), 261~274(1997).
10. Li, X. Y. and Chu, H. P., "Membrane bioreactor for the drinking water treatment of polluted surface water supplies," *Water Res.*, **37**(19), 4781~4791(2003).
11. Quanrud, D. M., Hafer, J., Karpiscak, M. M., Zhang, J., Lansey, K. E., and Arnold, R. G., "Fate of organics during soil-aquifer treatment: sustainability of removals in the field", *Water Res.*, **37**(14), 3401~3411(2003).
12. He, Y., Xu, P., Li, C., and Zhang, B., "High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor," *Water Res.*, **39**(17), 4110~4118(2005).
13. Nakamura, K. and Matsumoto, K., "Properties of protein adsorption onto pore surface during microfiltration: effects of solution environment and membrane hydrophobicity," *J. Memb. Sci.*, **280**(1-2), 363~374(2006).
14. Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A. E., and Hong, S., "Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes," *J. Memb. Sci.*, **127**(1), 101~109(1997).
15. Vrijenhoek, E. M., Hong, S., and Elimelech, M., "Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes," *J. Memb. Sci.*, **188**(1), 115~128(2001).