

## 국내산 납석기반 세라믹 멤브레인 수처리 적용 가능성 평가 및 파울링 현상관찰

박 은 영 · 장 호 석 · 최 낙 철\* · 이 성 재\* · 김 정 환<sup>†</sup>

인하대학교 환경공학과, \*(주)에이이  
(2016년 6월 10일 접수, 2016년 6월 13일 수정, 2016년 6월 15일 채택)

### Feasibility of Pyrophyllite Ceramic Membrane for Wastewater Treatment and Membrane Fouling

Eunyoung Park, Hoseok Jang, Nakcheol Choi\*, Sungjae Lee\*, and Jeonghwan Kim<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, INHA University, Namgu, Yonghyundong, Inharo-100,  
Incheon 22212, Republic of Korea

\*AE Corporation

(Received June 10, 2016, Revised June 13, 2016, Accepted June 15, 2016)

**요 약:** 새롭게 제조된 납석기반 세라믹 멤브레인의 기본성능을 관찰하였다. 실규모 하수처리 membrane bioreactor (MBR) 미생물 고농도 현탁액(MLSS : 약 6 g/L) 처리하는 납석기반 멤브레인 파울링 현상을 서로 다른 공기 폭기량과 막 간격에 대해 관찰하였다. 공극크기가 약 1.0  $\mu\text{m}$ 인 비코팅 납석기반 세라믹 멤브레인 지지체의 순수투과도의 경우 약 1100  $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{bar}$ 로 측정되었으나 알루미늄으로 코팅된 납석기반 세라믹 멤브레인은 공극크기의 감소로(0.3  $\mu\text{m}$ ) 순수 투과도는 두 배가량 감소하였다. 실규모 MBR 미생물 현탁액을 적용한 침지식 여과실험에서 납석 기반 세라믹 멤브레인 지지체의 경우 투과플럭스 20 LMH에서 공기폭기량을 증가시켰을 때 파울링은 감소하였다. 그러나 공기폭기가 파울링에 미치는 영향은 막간 간격에 상당히 의존하였다. 일정한 공기폭기 유량에서 막간간격의 증가는 파울링을 감소시켰으나 막간 간격을 3.5에서 5.4 cm로 증가시켰을 때 파울링 속도는 오히려 증가하였다. 알루미늄 용액으로 표면코팅된 납석기반 지지체의 경우 유사한 결과가 관찰되었으나 파울링 속도는 코팅층이 없는 지지체에 비해 상대적으로 낮았다. 표면코팅에 상관없이 납석기반 지지체와 멤브레인의 경우 거의 완벽한 SS 제거효율을 나타내었다. 또한 납석 지지체 알루미늄 표면코팅은 PEG (분자량 8,000 kDa)을 적용하였을 시 멤브레인의 유기물 배제율을 향상시켰다.

**Abstract:** Performance of pyrophyllite-based ceramic membranes newly developed were investigated. Membrane fouling caused by microbial suspensions taken from a full-scaled MBR system at domestic wastewater treatment plant was observed at different airflow rate and distance between each membrane. For the pyrophyllite support, pore size was about 1.0  $\mu\text{m}$ , but surface coating with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  solution decreased the pore size with the reduction of the pure water permeability. With the MLSS taken from the full-scaled MBR system (6 g/L), the fouling rate was decreased by increasing airflow rate under 20  $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$  of setpoint flux. However, the effectiveness of the airflow rate on the fouling control depends strongly upon the gap between each membrane. At fixed airflow rate, the fouling rate was decreased by increasing the gap between each pyrophyllite membrane. Nevertheless, further increasing the membrane distance from 3.5 to 5.4 cm resulted in higher fouling rate. Similar result was observed with the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coated-pyrophyllite membrane. Nevertheless, the fouling rate was lower with the coated membrane than that observed with the uncoated pyrophyllite support. Regardless of surface coating, the suspended solids were removed almost completely and the surface coating on the pyrophyllite support improved organic rejection with PEG solution (MW : 8000 kDa) tested.

**Keywords:** pyrophyllite ceramic membrane, membrane fouling, membrane bioreactor

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jeonghwankim@inha.ac.kr](mailto:jeonghwankim@inha.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-4252-6153>)

## 1. 서 론

기존 수처리 고분자 멤브레인의 단점인 낮은 내화학적, 내열성 그리고 내산화성 등을 보완할 수 있는 세라믹 멤브레인 기술개발에 관한 관심이 최근 급증하고 있다. 세라믹 멤브레인의 탁월한 내열성 그리고 산화제를 포함한 다양한 화학세정에 대한 높은 저항성으로 그 적용범위는 상하수를 포함한 수처리부터 상대적으로 가혹한 수질특성을 지니는 산업폐수 처리에 이르기까지 매우 광범위하다[1]. 또한 세라믹 멤브레인의 높은 투과도와 표면개질 용이성은 표면반응성을 향상시킬 수 있으며 이를 통해 다양한 산화기술과 조합된 멤브레인 기술의 적용이 가능하다[2].

세라믹 멤브레인이 지니는 많은 장점에도 불구하고 멤브레인 제품을 대부분 수입에 의존하고 있기 때문에 고분자 멤브레인에 비해 동일 단면적 대비 가격이 높아 수처리 적용에 보편적으로 적용되지 못하고 있다. 세라믹 멤브레인을 주로 구성하고 있는 물질은 주로 금속산화물들이며 이 중 알루미늄( $Al_2O_3$ )과 이산화티타늄( $TiO_2$ ) 등이 널리 사용되고 있다[3]. 최근에는 표면 반응성 향상을 위해 산화철( $Fe_2O_3$ ) 그리고 이산화망간( $MnO_2$ ) 등을 멤브레인 표면에 적용한 연구들이 있으나 높은 비용으로 처리규모를 향상시키기에는 여전히 한계가 있다[4]. 선진국에 비해 세라믹 원료소재 및 제조에 관한 연구는 많은 격차를 보이고 있어 저비용 세라믹 멤브레인 원료와 제조기술의 국산화 및 이를 바탕으로 한 다양한 수처리 적용에 관한 연구개발은 시급하다.

납석(pyrophyllite) 광물은 알루미늄( $Al_2O_3$ )와 실리카( $SiO_2$ )로 이루어진 규산알루미나질 광물로서 국내에 널리 부존되어 있으며  $Al_2Si_4(OH)_2$ 의 화학식을 가지고 있다. 납석을 기반으로 한 흡착제 개발과 수처리 적용에 관한 연구는 국내보다 해외에서 많이 진행되고 있다. Sheng 등은 납석광물을 이용한 흡착제 개발실험에서 수중 methylene blue (MB) 염색용액 흡착효과를 관찰하였다. MB 흡착제거 효율은 MB 용액 농도가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었으며 등온흡착 실험결과 조건에 따라 약 3.8-4.2 mg/g의 범위로 관찰되었다 [5]. 납석광물을 이용한 수중 비소흡착 실험도 진행이 되었는데 Saxena 등은 저농도 범위에서 약 99% 비소 제거효율을 관찰하였으나 농도를 10 ppm으로 증가시킨 경우 약 40%로 감소하였다. 흡착능력은 중성 pH에서

가장 우수하였으며 온도가 증가하면서 증가하는 경향을 나타내었다[6]. 또한 Gucek 등의 연구에 의하면 저비용 납석기반 흡착제를 적용한 MB 용액 실험에서 pH에 따라 정전기적 상호작용으로 양이온 혹은 음이온 염색용액의 제거효율이 변할 수 있음을 관찰하였고, 2가 양이온 등의 주입에 따라 흡착능력이 향상될 수 있음이 관찰되었다[7].

일련의 기존 연구들은 납석광물을 이용한 수처리 흡착제 개발 및 적용이 주를 이루고 있으나, 납석광물을 기반으로 하는 세라믹 멤브레인 소재 개발 및 수처리 적용에 관한 연구는 거의 전무하다. 저압 멤브레인 기술에 널리 적용되는 소수성 고분자 멤브레인의 경우 소수성 유기물질로 인한 파울링 현상이 심화될 수 있다. 멤브레인 파울링은 오염물질의 멤브레인 흡착 혹은 표면침적에 의해 발생하는 현상으로 멤브레인의 효율을 감소시키고 반복되는 화학세정으로 인해 멤브레인 수명단축을 가져오게 된다[8]. 이와 같은 문제 뿐 아니라 특히 고분자 중공사 멤브레인의 경우 중공사막의 끊어짐 현상 등 integrity에 관한 문제점들이 지속적으로 보고되고 있다[9]. 최근 세라믹 멤브레인을 이용한 하수처리 MBR에 관한 연구들이 이루어지고 있으나 대부분의 연구는 세라믹 멤브레인을 가압식으로 적용하는 side-stream 방식이 주를 이루었다[10,11]. 최근  $Al_2O_3$  세라믹 멤브레인을 호기성 침지식 MBR에 적용한 결과 공극크기가 클수록 높은 파울링 속도를 나타내었으며 MBR 벌크용액의 특성보다는 멤브레인 자체 표면특성이 파울링 속도에 더욱 지배적인 것으로 관찰되었다 [12]. 세라믹 멤브레인에 대한 많은 관심에도 불구하고 현재까지 세라믹 멤브레인 소재는 여전히 수입에 의존하고 있어 멤브레인의 국산화와 적용은 시급히 이루어져야 할 필요가 있다.

본 연구의 목적은 국내에서 산출되는 납석을 기반으로 제조된 멤브레인 지지체와 알루미늄 코팅된 납석 멤브레인의 수처리 가능성을 평가하고, MBR 적용을 위해 침지식으로 멤브레인을 적용하여 다양한 조건에서 파울링 현상을 관찰하는데 있다. 또한 납석기반 세라믹 멤브레인 모듈 최적화를 위해 막간 간격에 따른 유체의 특성을 전산유체역학 기법으로 분석하고 이를 실험결과와 비교하여 궁극적으로 국내산 납석기반 멤브레인 침지식 모듈제작의 최적화를 달성시키고자 하는데 있다.

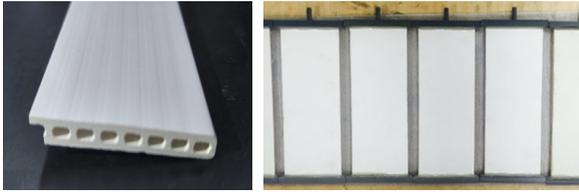


Fig. 1. Images of flat-tubular pyrophyllite membrane and membrane module.

2. 실험

2.1. 납석 멤브레인 제조

본 연구에서는 전남 완도에서 생산된 국내산 납석 (pyrophyllite,  $Al_2Si_4(OH)_2$ ) 80%와 알루미나(alumina,  $Al_2O_3$ ) 20%의 조성비를 가지는 기 제조된 평판형 납석 기반 멤브레인 지지체를(비코팅 납석막) 사용하였다. 비코팅 납석막은 납석과 알루미나 혼합원료를 이용하여 압출 성형된 지지체 시편을 2단계(microwave + 열풍) 건조를 통하여 시편 내 수분을 제거한 후, 1350°C에서 약 2시간 동안 소성하여 제작하였다. 코팅된 납석 멤브레인(코팅 납석막)은 알루미나와 이소프로필알콜(IPA) 등으로 이루어진 코팅용액에 담금법을 통하여 약 2분 담금 후 약 80°C 건조하고 1350°C 소성하여 약 25 μm 두께의 알루미나 코팅층을 형성시켜 제조하였다. 제조된 비코팅 및 코팅 납석막의 크기는 가로 길이 8 cm, 세로 길이 23 cm로 막의 표면적은 0.036 m<sup>2</sup>이었으며, 침지식 여과적용을 위해 모듈을 Fig. 1에 나타난 바와 같이 멤브레인 상단 부분에서만 투과수를 생산할 수 있도록 제작되었다.

2.2. 침지식 여과실험장치

본 연구에서는 납석 기반 세라믹 멤브레인의 파울링 실험을 위해 침지식 여과실험 장치를 Fig. 2와 같이 설치하였다. 시스템은 크게 침지식 멤브레인 반응기와 정량펌프(leadfluid, CT3001F), 압력게이지(KINS, 022381) 그리고 공기 폭기를 위한 산기관으로 구성되어 있다. 침지식 멤브레인 투과수 라인에 연결된 정량펌프는 투과수를 일정한 유량으로 생산해 내며 이때 생산된 투과수는 멤브레인 반응기로 순환시켜 반응기 수위가 일정하게 유지될 수 있도록 하였다. 제조된 평판형 멤브레인은 모듈화하여 반응기에 침지시키고 일정한 투과유량에서 여과실험을 실시하였다. 일정한 투과플럭스에서 투과수 흡입압력의 변화와 투과유량은 데이터 수집 장

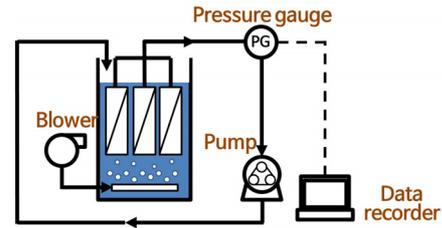


Fig. 2. Laboratory-scaled submerged membrane filtration apparatus.

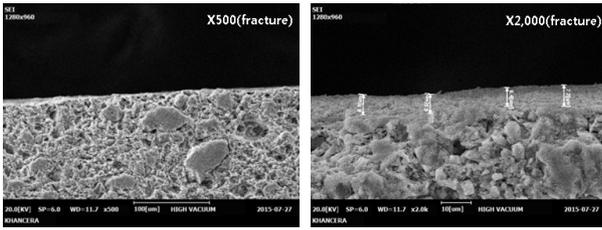
치를 사용하여 시간에 따라 모니터링하였다. 비록 정유량에서 운전이 되나 파울링이 심화되면서 시간에 따른 투과유량의 감소가 발생할 수 있어 본 연구에서 수집된 결과는 아래와 같이 normalized specific flux를 계산하여 파울링 속도를 나타내었다.

$$\text{Normalized specific flux} = (J_t/P_t)/(J_0/P_0)$$

여기서  $J_t$ 와  $P_t$ 는 시간에 따른 투과플럭스와 흡입압력이다. 파울링 실험을 위해 본 연구에서는 실제 운영 중인 하수처리장 MBR 시스템에서 반응기 내부로부터 미생물 현탁액을 취수한 슬러지를 사용하였다. 시료는 주 1회 채취하여 실험을 실시하였으며 평균 MLSS의 농도를 약 6 g/L로 유지시켜 멤브레인 반응기에 유입시켜 20 혹은 40 L/m<sup>2</sup>·hr의 운전투과플럭스에서 투과수를 순환시키는 방식으로 멤브레인 여과를 수행하였다. 일정한 투과플럭스에서 공기폭기량을 10, 20 그리고 30 L/min으로 변화시켜 파울링 현상을 관찰하였다. 또한 본 실험에서는 막간 간격에 파울링에 미치는 영향을 관찰하기 위해 1.6, 3.5 그리고 5.4 cm의 다양한 막간간격에서 압력의 변화와 투과수 고형물 농도변화를 관찰하였다. 실험이 끝난 후 사용된 멤브레인은 여과 과정에서 생성된 파울링층 혹은 케이크층을 물리적으로 제거시킨 후 5000 ppm의 sodium hypochlorite (NaOCl) 용액을 사용하여 24시간 이상 여과시켜 멤브레인의 초기 플럭스를 회복시켰다.

2.3. 투과도와 배제율

본 연구에서는 새로운 납석 멤브레인의 기본 성능을 평가하기 위하여 순수투과도 측정과 polyethylene glycol (PEG, 분자량 : 8000 kDa) 유기용액을 이용한 유기물 배제율 실험을 실시하였다. 제조과정에서 생긴 불순물의 방해를 최소화하기 위해 실험 전 5000 ppm의 sodium



**Fig. 3.** Cross-sectional observations of pyrophyllite ceramic membrane by Scanning Electron Microscopy.

hypochlorite에서 약 12시간 이상 역세시킨 후 순수를 이용하여 투과 플럭스를 30에서 60까지  $10 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$  단위로 변화시켜 해당 플럭스별 흡입 압력값을 측정하여 멤브레인의 순수투과도를 측정하였다. PEG 유기물 배제율 실험에서는 분자량 8000 kDa인 1 g/L의 PEG 용액을 사용하였고, 침전을 방지하기 위해 약 5 L/min의 낮은 공기폭기 유량에서 한 시간 정도 여과를 시킨 후 투과수의 유기물 농도를 CODcr으로 측정하여 배제율을 측정하였다. 또한 제조된 납석기반 세라믹 멤브레인의 탁도 제거율을 측정하기 위해 캠퍼스에 위치한 인경호수를 적용하여 여과실험을 동일하게 실시한 후 투과수의 탁도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 순수투과도와 배제율

납석기반 멤브레인의 단면 전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 납석기반 멤브레인을 순수로 여과시켜 투과플럭스별로 관찰한 압력값을 통해 멤브레인의 순수투과도를 계산한 결과, 납석기반 멤브레인 지지체의 경우 투과도는 약  $1100 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{bar}$ 로 관찰되었다. 제공된 지지체의 공극크기는 약  $1 \mu\text{m}$ 이었으며 공극크기가 약  $0.5 \mu\text{m}$ 인 상용화된 알루미늄 코팅 멤브레인보다는 다소 낮은 투과도( $1250 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{bar}$ )를 나타내었다. 납석기반 지지체의 경우 비록 공극크기는 상용화된 알루미늄 코팅층에 비해 크나 높은 지지체 두께와 알루미늄 코팅층에 비해 낮은 친수성도로 투과도가 감소한 것으로 판단된다. 납석 지지체 위에 알루미늄 코팅된 세라믹 멤브레인의 경우 코팅 과정에서 멤브레인의 공극사이즈가  $0.3 \mu\text{m}$ 로 감소되었다. 코팅 납석막의 경우 투과도는 약  $600 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{bar}$ 로서 납석기반 지지체에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 이는 납석기반 지지체의 알루미늄 코팅층으로 인해 멤브레

인의 친수성도 증가보다는 공극크기의 감소로 투과플럭스가 감소된 것으로 사료되며 향후 코팅층의 최적화가 필요할 것으로 판단된다.

멤브레인의 투과 전과 후 분자량이 8000 kDa인 PEG 농도를 측정하여 배제율을 측정한 결과 비코팅 납석 지지체는 약 66.6%의 제거율을 나타내었으나 알루미늄 코팅 납석막의 경우 약 80.8%로 비교적 높은 유기물 제거율을 나타내었다. 지지체에 비해 상대적으로 높은 코팅 납석 멤브레인의 PEG 배제율은 코팅 후 멤브레인의 공극크기 감소에 기인된 듯하다[13]. 납석기반 지지체와 코팅 후 멤브레인의 지표수 탁도 제거를 관찰한 결과 비코팅 납석기반 지지체와 코팅된 멤브레인에서 생산된 투과수의 탁도는 각각 0.4와 0.1 NTU로 관찰되어 지표수 입자성 물질을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 3.2. 공기폭기량과 납석지지체 간격이 파울링에 미치는 영향

제조된 납석기반 지지체의 파울링 현상을 관찰하기 위해 실제 하수처리장의 MBR mixed liquor suspended solids를 채취하여 MLSS 농도를 6 g/L로 하여 다양한 공기폭기 조건과 막간 간격에서 파울링 실험을 실시하였다. 본 실험을 위해 투과플럭스는  $20 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 고정하여 여과실험을 실시하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 공기 폭기유량이 10 L/min의 경우 막간격 변화에 따른 파울링 감소효과는 거의 관찰되지 않았지만, 공기폭기 유량을 증가시켰을 때는 파울링 속도가 감소하는 경향을 나타내었다. 지지체 사이의 간격을 1.6에서 3.5 cm로 증가시켰을 때 파울링 속도는 감소하는 경향을 나타내었으나 간격을 5.4 cm로 증가시켰을 때 파울링은 오히려 증가하는 경향을 나타내었고 막간격 3.5 cm인 경우와 큰 차이를 보이지 않았다.

반응기 하단에서 공기방울을 주입하면 지지체 사이로 공기방울이 생성되어 지지체 표면으로 이동하게 되는데, 이때 납석기반 지지체 표면에는 공기방울의 움직임으로 인한 전단력이 발생되어 파울링층이 물리적으로 제거되게 된다. 제작된 산기관으로부터 생성되는 공기방울의 크기가 비록 약 1 cm이나 공기방울의 상향이동시 접촉과 충돌로 인해 공기방울이 일반적으로 뭉치는 경향이 있어 지지체 사이의 간격을 감소시키는 경우 일부 공기방울의 유동이 원활하지 않았던 것으로 판단된다. 지지체 간격이 너무 증가할 경우 멤브레인 표면

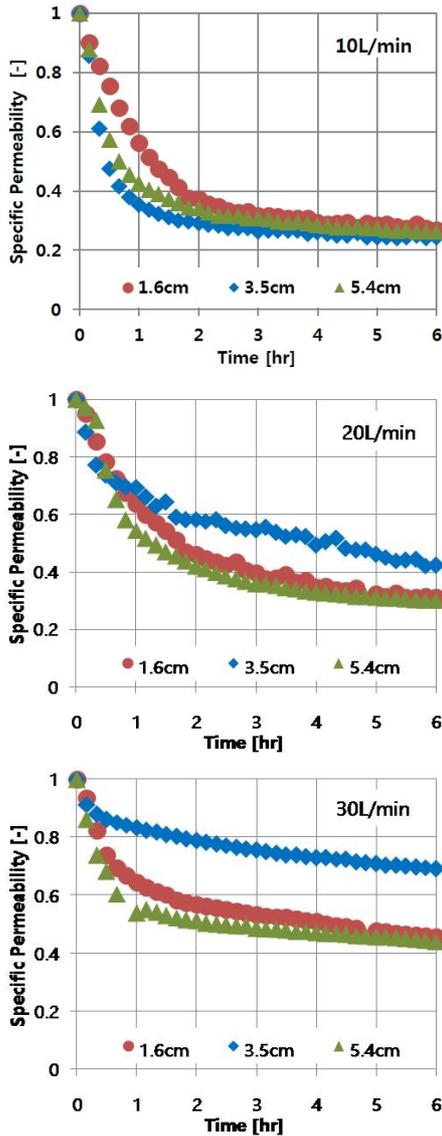


Fig. 4. Combined effect of airflow rate and membrane distance on specific permeability decline with time for uncoated ceramic membranes.

에 직접적인 진단효과를 제공할 수 있는 유효공기방울 수가 감소하고 bubble flow를 형성하여 모듈사이를 빠져 나갈 수 있어 지지체의 경우 공기방울을 적용한 파울링 제어 시 최적의 막간간격이 존재할 수 있음을 알 수 있었다. 공기 폭기량이 파울링에 미치는 영향을 알아보기 위해 관찰된 지지체 사이의 간격을 3.5 cm로 고정하여 파울링 실험을 실시하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 공기 폭기량이 증가할수록 파울링 감소효과는 뚜렷하였다. 그러나 본 연구에서 제작된 반응기 설계의 한계로 공기 폭기량을 30 L/min로 증가시킬 수는 없었

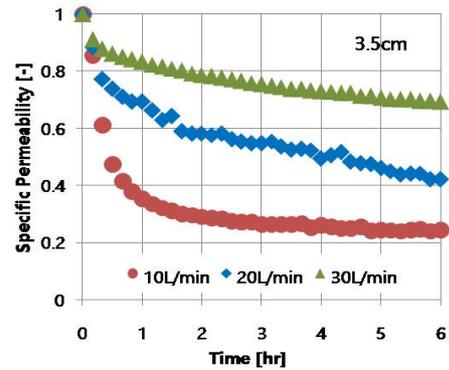


Fig. 5. Effect of airflow rate on specific flux decline with pyrophyllite support at fixed support distance (3.5 cm).

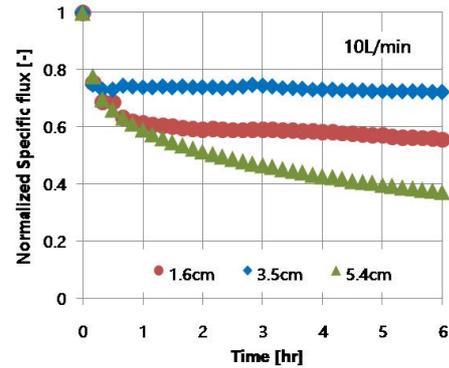


Fig. 6. Effect of distance between alumina-coated pyrophyllite ceramic membrane at airflow rate of 10 L/min.

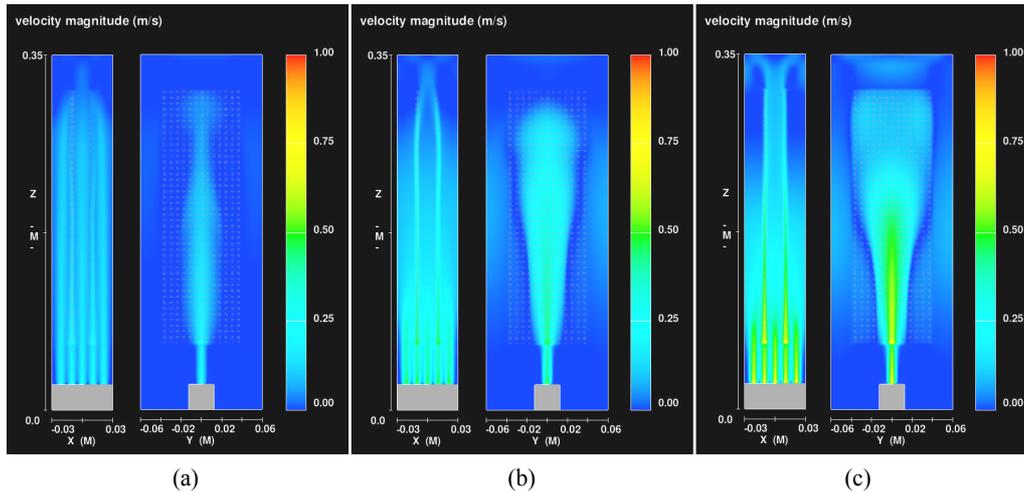
기 때문에, 향후 최적 공기 폭기량에 대한 관찰이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

### 3.3. 알루미늄 코팅 납석기반 멤브레인의 파울링 관찰

납석기반 지지체위에 알루미늄 코팅된 납석기반 멤브레인의 파울링 속도를 관찰하기 위해 납석기반 지지체와 동일한 조건으로 실험을 실시하였다. 본 실험에서는 일정 공기 폭기 하에서 멤브레인 간격이 파울링 속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 1.6, 3.5 그리고 5.4 cm의 멤브레인 간격에서 MLSS 6 g/L의 미생물 현탁액을 적용하여 실험을 실시하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 납석기반 지지체를 적용한 실험과 유사하게 멤브레인 간격이 3.5 cm인 경우 파울링 감소효과가 가장 높은 것으로 관찰되었다. 흥미로운 것은 납석기반 지지체의 경우 공기 폭기량을 10 L/min로 하였을 경우 파울링 감소효과는 크게 관찰되지 않았으나 납석기반 지지체를 알루미늄 코팅한 멤브레인의 경우 동일 폭기량에서 파울링 감소효과는 더욱 증가하였다. 납석기

**Table 1.** Comparisons between Predicted and Experimental Values

Air flow rate (L/min)	10	20	30
average fluid velocity (m/s) predicted	0.03	0.08	0.12
specific air flowrate (m/s) measured	0.04	0.09	0.13

**Fig. 7.** CFD analysis results depending on air flow rate (a) 10, (b) 20, and (c) 30 L/min at fixed support distance (1.6 cm).

반 지지체의 경우 공극크기가  $1 \mu\text{m}$ 로서 공극막힘 현상으로 인한 파울링 현상이 심화된 것으로 판단된다. 상대적으로 코팅 후 공극크기가  $0.3 \mu\text{m}$ 로 감소된 납석기반 세라믹 멤브레인의 경우 공극 막힘보다 표면 파울링 현상이 우세적으로 발생하여 공기 폭기 효과가 더욱 높았던 것으로 사료된다. 막간간격이  $3.5 \text{ cm}$ 이었을 때 동일한 여과시간(6시간)에서 공기 폭기 유량에 대한 파울링 감소효과는 비코팅 납석기반 지지체에 비해 30% 높은 경향을 나타내었다. 또한 공극크기의 감소와 함께 알루미늄 코팅된 납석기반 세라믹 멤브레인의 경우 멤브레인 친수화도가 향상되어 비록 순수투과도는 감소하였으나 파울링 현상에 대해서는 친수화된 납석기반 세라믹 멤브레인이 더욱 효과적인 것으로 관찰되었다.

또한 코팅 유무에 따라 멤브레인의 화학세정 회복 속도에서도 큰 차이가 나타났다. 동일 조건에서 운전 후, 멤브레인의 회복세정을 위해  $5000 \text{ ppm NaOCl}$  용액에 멤브레인을 여과시킨 다음 초순수에서 투과도를 측정하였다. 비코팅 납석기반 지지체와 코팅된 납석기반 멤브레인의 회복세정 후 초기 투과도 회복률은 각각 40%와 68%로 관찰되었다. 비코팅 납석 지지체의 낮은 회복률은 상대적으로 큰 공극크기로 인해 유기물질들이 공극 내로 이동하여 흡착 등의 현상으로 비가역 파울링

이 상대적으로 높이 발생한 것으로 사료된다. 본 실험에서 적용해준 모든 멤브레인에 대해 MLSS 제거는 거의 완벽하게 달성될 수 있었다.

### 3.4. 전산유체역학적 분석

납석기반 멤브레인 일정한 막간간격에서 공기폭기로 인한 멤브레인 표면 유속분포를 관찰하기 위해 전산유체역학적 분석을 실시하였다. Fig. 7에 Flow-3D 소프트웨어를 적용하여 MLSS  $6 \text{ g/L}$  모사조건에서 예측된 멤브레인 표면 유속분포 결과를 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 공기 폭기량이 증가하면서 유체의 유속과 유속이 가해지는 멤브레인 면적이 증가함을 확인할 수 있었다. 각각의 공기 폭기 유량에서 폭기량에 따른 멤브레인 표면에서의 평균유속과 실험에서 적용해준 폭기량을 멤브레인 사이 간격에 의한 채널의 투영면적으로 나눈 비 폭기 유속을 산정하고 결과를 Table 1에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 예측치와 실험치가 매우 유사하게 일치하는 것을 알 수 있었다. 그러나 전산유체역학적인 예측은 서로 다른 표면특성을 지닌 비코팅과 코팅 납석기반 멤브레인의 파울링 현상 차이를 분석하는 데는 한계가 있으므로 향후 이 부분에 대한 보완이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

납석기반(pyrophyllite) 소재로 구성된 새로운 세라믹 멤브레인을 제조하여 멤브레인의 기본 성능과 파울링 현상을 관찰하였다. 비코팅 납석기반 지지체의 경우 공극크기는 약 1  $\mu\text{m}$ 이었으나 알루미늄 표면코팅 후 공극크기는 0.3  $\mu\text{m}$ 로 감소하였고 공극크기의 감소로 인해 순수 투과도는 감소하였다. 유기물 배제율은 코팅된 납석기반 세라믹 멤브레인이 지지체보다 높았으나 지표수의 탁도 제거율은 두 가지 시료에 대해 큰 차이가 없었다. 고농도 미생물 현탁액을 적용하여 파울링 실험을 진행한 결과 코팅된 납석기반 멤브레인이 비코팅된 납석 지지체에 비해 파울링 속도는 감소하였다. 또한 비코팅된 납석기반 지지체의 경우 공극막힘 현상의 심화로 회복세정 효과는 코팅된 납석 멤브레인에 비해 매우 낮았다. 이와 같은 파울링 현상은 공기폭기량과 멤브레인 사이 간격에 따라 큰 차이를 보였다. 최소한의 파울링 감소속도를 달성시킬 수 있는 멤브레인 간격(3.5 cm)이 존재하였고 이는 비코팅 지지체와 코팅된 납석 멤브레인에 모두 적용되었다. 그러나 공극크기가 작고 친수화도가 상대적으로 큰 알루미늄 코팅 납석 멤브레인의 경우, 상대적으로 낮은 공기 폭기량에 대해서도 높은 파울링 감소효과를 나타내었다.

#### 감 사

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2015년 구매조 건부 신제품 개발사업(과제번호 : S2286002)의 연구수행으로 진행된 결과물임을 밝힙니다.

#### Reference

1. R. Weber, H. Chmiel, and V. Mavrov, "Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes", *Desalination*, **157**, 113 (2003).
2. D. J. Kim, J. W. Lee, and S. Y. Nam, "Development trend of membrane filter using ceramic fibers", *Membr. J.*, **26**, 87 (2016).
3. M. A. Anderson, M. J. Gieselmann, and Q. Xu, "Titania and alumina ceramic membranes", *J. Membr. Sci.*, **39**, 243 (1988).
4. S. H. Davies, M. J. Baumann, S. Byun, L. M. Corneal, V. V. Tarabara, and S. J. Masten, "Fabrication of catalytic ceramic membranes for water filtration", *Water Sci. Technol.*, **10**, 81 (2010).
5. J. Sheng, Y. Xie, and Y. Zhou, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite", *Appl. Clay Sci.*, **46**, 422 (2009).
6. S. Saxena, M. Prasad, S. S. Amritphale, and N. Chandra, "Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface", *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 263 (2001).
7. A. Gucek, S. Sener, S. Bilgen, and M. A. Mazmanci, "Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solution", *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, 53 (2005).
8. W. J. Koros, Y. H. Ma, and T. Shimidzu, "Terminology for membranes and membrane process", *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1479 (1996).
9. A. Ghadimkhani, W. Zhang, and T. Marhaba, "Ceramic membrane defouling (cleaning) by air Nano Bubbles", *Chemosphere*, **146**, 379 (2016).
10. C. H. Xing, E. Tardieu, Y. Qian, and X. H. Wen, "Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation", *J. Membr. Sci.*, **177**, 73 (2000).
11. E. Tardieu, A. Grasmick, V. Geaugey, and J. Manem, "Influence of hydrodynamics on fouling velocity in a recirculated MBR for wastewater treatment", *J. Membr. Sci.*, **156**, 131 (1999).
12. L. Jin, S. L. Ong, and H. Y. Ng, "Comparison of fouling characteristics in different pore-sized submerged ceramic membrane bioreactors", *Water Res.*, **44**, 5907 (2010).
13. S. Singh, K. C. Khulbe, T. Matsuura, and P. Ramamurthy, "Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy", *J. Membr. Sci.*, **142**, 111 (1998).