



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사석사학위논문

하·폐수 처리용 패턴형 PVDF

중공사 분리막의 제조

Preparation of Patterned PVDF Hollow
Fiber Membranes for Wastewater Treatment

2013 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 인 애

하·폐수 처리용 패턴형 PVDF

중공사 분리막의 제조

Preparation of Patterned PVDF

Hollow Fiber Membranes for Wastewater Treatment

지도교수 이 정 학

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2013년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 인 애

김인애의 석사학위논문을 인준함

2013년 2월

위 원 장 조 재 영 인

부 위 원 장 이 정 학 인

위 원 이 중 찬 인

요 약

하·폐수 처리용 패턴형 PVDF

중공사 분리막의 제조

김 인 애

화학생물공학부

서울대학교 대학원

분리막을 이용한 수처리 공정은 양질의 처리수를 확보 할 수 있는 장점 때문에, 이 분야에 대한 많은 연구가 진행 중에 있다. 그러나 기존의 상용화된 중공사 분리막을 이용한 수처리 공정의 경우 표면에 입자가 침착됨에 따라 투수도가 감소하여 분리막의 수명이 단축되고, 공정의 운전에 많은 에너지가 필요하다는 문제가 존재한다. 따라서 본 연구에서는 중공사 분리막의 표면에 패턴을 도입한 패턴형 PVDF(polyvinylidene fluoride) 중공사 분리막을 제조하여, 중공사 분리막 표면의 패턴으로 인하여 비표면적을 증가시켜 기존의 패턴이 없는 중공사 분리막에 비해 추가적인 막의 설치 없이 높은 투수도를 얻을 수 있으며, 동시에 미생물 플러크가 막 표면 침착하는 것을 방지하는 것을 목표로 하였다.

패턴형 PVDF 중공사 분리막은 광학 리소그래피 방법으로 제조된 세가지 형태(프리즘, 피라미드, 엠보싱)의 마스터 패턴을 기반으로 하여 복제패턴을

만들고, 기존의 비용매유도 상전이 방법과 조합하여 개선된 중공사 분리막 제조 공정을 만들어 제조하였으며, 그 과정은 다음과 같다. 원통형의 스트로우 내부에 복제패턴을 말아 넣은 뒤, 중심에 다공성 지지체인 브레이드를 위치시킨다. 브레이드와 복제패턴 사이의 빈 공간을 PVDF 용액으로 채운 뒤, 브레이드의 한 쪽 끝을 클램프로 막는다. 브레이드의 수로를 통하여 비용매를 주입하여 비용매유도 상전이 과정을 유도하므로써 고분자를 고형화시켜 표면에 패턴이 도입된 중공사 분리막을 제조하였다.

Polyvinylidene fluoride(PVDF)를 주재료로 사용하여 제막조건(PVDF 용액의 농도, 비용매 주입속도)의 변화에 따른 패턴형 PVDF 중공사 분리막의 표면과 단면 구조를 관찰한 결과, 높은 농도의 PVDF 용액을 사용하여 빠른 속도로 비용매를 주입한 경우, 중공사막의 단면은 전체적으로 균일하게 분포한 거대기공을 가지며, 동시에 표면에 높은 충실도를 갖는 패턴이 형성된 중공사 분리막을 제조할 수 있었다.

제조된 PVDF 패턴형 중공사 분리막의 기공 크기는 0.2~0.6 μm 범위에서 분포하였고, 순수 투과 유속은 패턴이 없는 중공사 분리막 보다 약 27% 증가한 값을 갖는 것으로 나타났다. 마지막으로 패턴형 PVDF 중공사 분리막을 분리막 생물반응기에 침지시켜 운전하였을 때, 패턴이 없는 중공사 분리막에 비해 막 오염 저감 효과를 갖는 것으로 나타났다.

주요어 : 패턴, 중공사막, Polyvinylidene fluoride, 분리막 생물반응기

학 번 : 2012-21022

목 차

요 약.....	i
목 차.....	iii
List of Figures.....	v
List of Tables.....	vii
I. 서 론	1
1.1. 연구의 목적 및 배경	3
II. 문 헌 고 찰	5
2.1. 중공사막 제법 연구	7
2.1.1. 비용매유도 상전이법을 이용한 중공사막의 제조.....	8
2.1.2. 열유도 상전이법을 이용한 중공사막의 제조	13
2.2. 나노 패터닝 기술	16
2.2.1. 나노 임프린트 리소그래피	17
2.2.2. 모세관력 리소그래피와 연성 성형법	21
2.3. 패터닝 분리막의 연구 동향	23
2.4. 분리막 생물반응기 공법	26
2.4.1. 분리막 생물반응기 공정의 장점.....	28
2.4.2. 분리막 생물반응기 공정의 단점.....	30

III. 실험 방법	33
3.1. 마스터 패턴과 복제 패턴의 제조	35
3.2. 패턴형 PVDF 중공사막 제조	37
3.3. 패턴형 PVDF 중공사막 구조의 관찰	40
3.4. 패턴형 중공사막의 거대기공 분포 비율 분석	40
3.5. 기공 분포 측정	41
3.6. 순수 투과유속 측정	42
3.7. 분리막 생물반응기 운전	44
IV. 결과 및 고찰	51
4.1. 패턴형 PVDF 중공사막의 구조 관찰	53
4.1.1. PVDF 용액 농도의 변화에 따른 중공사막 구조의 변화	53
4.1.2. 비용매의 주입속도 변화에 따른 중공사막 구조의 변화	63
4.1.3. 다양한 패턴형 중공사막의 제조	73
4.2. 패턴형 PVDF 중공사막의 기공 크기 분포	76
4.3. 패턴형 PVDF 중공사막의 순수 투과 유속	79
4.4. 패턴형 PVDF 중공사막의 미생물 부착 억제 효과	81
V. 결론	83
참고 문헌	87
Abstract	93

List of Figures

- Figure 1. Schematic diagram of spinning apparatus for preparation of hollow fiber membranes via non-solvent induced phase separation process.
- Figure 2. Schematic diagrams of (a) nano-imprint lithography process and (b) soft lithography process.
- Figure 3. Schematic diagrams of conventional activated sludge process (CAS) and membrane bioreactor (MBR) process.
- Figure 4. Schematic diagrams of three types of master pattern molds.
- Figure 5. Schematic diagrams of preparation of patterned hollow fiber membranes.
- Figure 6. Schematic diagrams of the apparatus for measurement of pure water flux.
- Figure 7. Schematic diagram of the continuous membrane bioreactor (MBR).
- Figure 8. Cross-section images of patterned hollow fiber membranes prepared with (a) 10%, (b) 15%, (c) 20%, and (d) 25% PVDF solution.
- Figure 9. The percentage of area covered by macrovoids (%) vs. concentration of PVDF solution.
- Figure 10. Surface-section images of patterned hollow fiber membranes prepared with (a) 7%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20% (e) 25% PVDF solution.
- Figure 11. Cross-section images of patterned hollow fiber membranes prepared with 20% PVDF solution, using injection rates of (a) 5ml/min, (b) 20ml/min and (c) 40ml/min.
- Figure 12. The percentage of area covered by macrovoids vs. injection rate of non-solvent (ml/min) for same PVDF solution (20%).

Figure 13. Schematic diagrams of structure formation mechanism and cross sectional images of patterned hollow fiber membranes result from injection rate ; (a) 5 mL/min, (b) 40 mL/min.

Figure 14. Surface–section images of patterned hollow fiber membranes prepared with 20% PVDF solution using injection rates of (a) 5ml/min, (b) 20ml/min and (c) 40ml/min.

Figure 15. Surface and cross–section images of prism, pyramid, embossing patterned hollow fiber membranes.

Figure 16. Surface and cross–section images of the flat hollow fiber membrane.

Figure 17. Surface–section SEM image of embossing patterned hollow fiber membrane.

Figure 18. The pore size distributions of three kinds of patterned and flat hollow fiber membranes.

Figure 19. The pure water fluxes of three kinds of patterned and flat hollow fiber membranes.

Figure 20. The TMP profiles of three kinds of patterned and flat hollow fiber membranes.

List of Tables

Table 1. Conditions of preparation of patterned hollow fiber membranes

Table 2. Compositions of synthetic wastewater

Table 3. Operating conditions of membrane bioreactor (MBR)

Table 4. Surface area of patterned and flat hollow fiber membranes

I. 서 론

1.1. 연구의 목적 및 배경

최근 분리막을 이용한 수처리 공정과 전통적인 하·폐수처리 공정인 활성 슬러지 공정의 장점을 결합한 분리막 생물반응기 공정이 하·폐수 처리 산업에 활발히 응용되고 있다. 최근 보고된 바에 의하면, 세계 분리막 생물반응기 시장은 2006 년 2,300 억원 규모에서 2017 년 8,800 억원 규모로 연간 13%의 성장이 이루어질 것으로 전망되며, 국내에서는 아직 분리막 생물반응기 시장 규모가 작지만 하수 방류수에 대한 규제강화와 하수 재이용 등에 대한 관심으로 인해 향후 시장의 팽창이 가속화 될 것이라고 전망하였다. 이러한 분리막 생물반응기를 이용한 폐수처리 시스템의 가장 큰 장점은 분리막을 이용하여 하·폐수 중에 존재하는 처리대상물질을 분리, 제거하기 때문에 양질의 처리수를 얻을 수 있으며, 폐수처리장의 부지 면적을 획기적으로 줄일 수 있다는 점이다.

분리막 생물 반응을 이용한 폐수처리에 사용되는 분리막은 형태에 따라서 몇 가지 종류가 존재하지만, 중공사막은 다른 형태의 분리막과 비교하여 몇 가지 주요 장점을 가지기 때문에 가장 선호되는 형태이다. 1) 중공사막은 단위 부피당 막 면적의 비율이 크기 때문에 단위 모듈이 처리할 수 있는 처리수의 생산성이 높다. 2) 중공사막은 inside-out, outside-in 공정이 모두 가능하므로, 다양한 상황에 있어서 적용이 용이하다. 그러나 분리막 생물반응기를 이용한 폐수처리 시스템 또한 여전히 문제점을 내포하고 있다. 분리막 생물반응기 공정 운전시에 1) 중공사막의 투수도를 향상시키기 위해서는 충전된 중공사 막의 수를 증가시켜야 하고 이는 필연적으로 설비 비용을 증가시킨다. 또한 2) 기존의 중공사 막은 공정이 진행됨에 따라

분리막의 표면에서 막 오염 현상이 발생하고, 이로 인해 전체적인 운전비용이 증가한다. 이와 같은 문제점들을 개선하기 위하여 다양한 연구들이 진행되고 있지만 큰 성과를 거두지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 중공사 분리막의 표면에 패턴을 도입한 패턴형 PVDF 중공사 분리막을 제조하고자 한다. 패턴형 PVDF 중공사막은 막 표면의 패턴으로 인하여 비표면적이 기존의 패턴이 없는 중공사막에 비해 넓기 때문에 추가적인 막의 설치 없이 높은 투수도를 얻을 수 있으며, 동시에 미생물 플러크가 막 표면에 침착되는 것을 방지할 수 있을 것이라 예상된다.

II. 문헌 고찰

2.1. 중공사막 제법 연구

1960 년대에 Loeb 과 Sourirajan 에 의하여 상전이법을 이용한 평판형 셀룰로오스 아세테이트 분리막이 제조된 이래로(Loeb & Sourirajan, 1963), 고분자 분리막 기술은 하·폐수처리, 정수처리, 막증류, 기체분리 등의 다양한 산업에서 응용되며 빠른 성장을 거듭하고 있다. 특히 중공사막 분리막은 평판형 분리막과 비교하여 몇 가지 주요 장점을 가지고 있기 때문에 요즘 가장 선호되는 형태이다. i) 중공사막 분리막은 단위 부피당 막 면적의 비율이 매우 크기 때문에 단위 모듈이 처리할 수 있는 처리수의 생산성이 높다. ii) 중공사막 분리막은 inside-out, outside-in 공정이 모두 가능하므로, 다양한 상황에 있어서 적용이 용이하다. 이러한 장점에 힘입어 최근에는 역삼투, 기체분리, 혈액 투석 등 중공사막을 적용한 분리막 공정이 늘어나고 있는 추세이며, 따라서 각 공정에 적합한 구조와 성능을 갖는 중공사막 제조기술 개발의 중요성이 대두되고 있다(Chung, Qin et al. 2000).

중공사막은 주로 상전이법을 이용한 방사공정(spinning process)을 통하여 제조되며, 방사 공정에는 조절해야 하는 다양한 변수가 존재한다. 이러한 변수들은 중공사막의 구조에 영향을 미치는 중요한 요인이다. 상전이법을 이용한 중공사막의 제조는, 고분자 용액의 상전이를 유도하는 힘의 종류에 따라 크게 비용매 유도 상전이법과(nonsolvent-induced phase separation, NIPs) 열유도 상전이법 상전이법 (thermally induced phase separation, TIPs)의 두 가지로 분류할 수 있다(Liu, Hashim et al. 2011).

2.1.1. 비용매유도 상전이법을 이용한 중공사막의 제조

비용매유도 상전이(Non-solvent induced phase separation, NIPs)란 고분자와 용매가 균일하게 혼합된 고분자용액이 비용매(응고제)와 만났을 때, 고분자 용액에 함유된 용매가 확산과 대류에 의하여 비용매와 상호 교환됨으로써 고체와 액체의 두 상으로 분리되는 상전이 현상이다(vandeWitte, Dijkstra et al. 1996).

비용매유도 상전이법을 이용하여 중공사막을 제조함에 있어서 사용되는 장치는 Figure 1 에 나타내었으며 제조 방법은 다음과 같다. 고분자와 용매가 균일하게 혼합된 상온의 고분자 용액과 내부 응고제(bore liquid)를 준비하여 각각 탱크에 채워 넣은 후, 질소기체로 압력을 가하여 방사 노즐로 이동시킨다. 중공사막의 제조에 기본적으로 사용되는 방사 노즐은 Figure 1 에 나타낸 바와 같이 두 개의 관이 겹쳐져 있는 형태를 가진다. 노즐의 중심에 위치한 관에는 내부 응고제(bore liquid)가 압출되도록 설계되었고, 중심 관의 바깥 층에는 고분자가 압출되도록 설계되었다. 따라서 방사 노즐로 이동한 내부 응고제는 방사 노즐의 중심에서 압출되며, 동시에 고분자 용액은 노즐의 바깥 층에서 압출된다. 고분자 용액은 내부 응고제와 만나서 상전이가 유도되며, 이러한 상전이의 결과로 고분자가 응고되어 중공사막의 lumen 이 형성된다. Lumen 이 형성된 중공사 형태의 고분자 용액은 계속적으로 노즐에서 압출되어 노즐의 하단에 위치한 외부 응고조에 침지된다. 외부 응고제가 담긴 통을 외부 응고조라고 칭하며, 외부 응고제에 침지된 고분자 용액은, 용액에 포함된 용매와 외부 응고제가 확산과 대류 현상에 의하여 상호 교환되어 고분자 용액의 외벽에 다시 한번 상전이가 유도되어 고분자가 응고되게 된다. 결과적으로 내부 응고제와 외부 응고제에 의한 2 번의

상전이를 통하여 중공사막의 형태가 완성된다. 2 번의 상전이가 완료된 후에 중공사막은 롤러로 감아져 수조에서 보관되며, 이 때 중공사막에 존재하는 여분의 용매가 제거된다(Strathmann 2011).

비용매유도 상전이법을 이용한 중공사막의 제조에 있어서 고분자의 응고속도는 중공사막의 구조를 결정하는 중요한 요인이다. 고분자의 응고속도는 고분자 용액에 포함된 용매와 외부의 비용매 사이의 교환속도와 밀접한 관련이 있다. 중공사막의 방사 공정에 있어서 용매와 비용매 사이의 교환속도에 영향을 미치는 인자로는 노즐과 외부 응고조 사이의 거리(air gap), 외부 응고조의 조성, 고분자 용액의 조성, 방사 속도, 내부 응고제의 조성, 유속 등을 찾을 수 있다(Liu, Hashim et al. 2011). 일반적으로 용매와 비용매의 교환속도가 빠르면(instantaneous demixing) 중공사막은 거대기공을 가진 finger-like 구조를, 교환속도가 느리면(delayed demixing) 미세기공을 가진 sponge-like 구조를 형성한다(Reuvers and Smolders 1987).

중공사막이 다양한 공정에 활용되면서 각각의 공정에 적합한 구조와 성능을 갖는 중공사막의 개발을 위한 연구가 중요한 주제로 고려되고 있으며, 그에 따라 위에서 언급한 변수들을 제어하여 제조된 중공사막의 구조와 성능을 분석한 연구들이 계속해서 보고되고 있다.

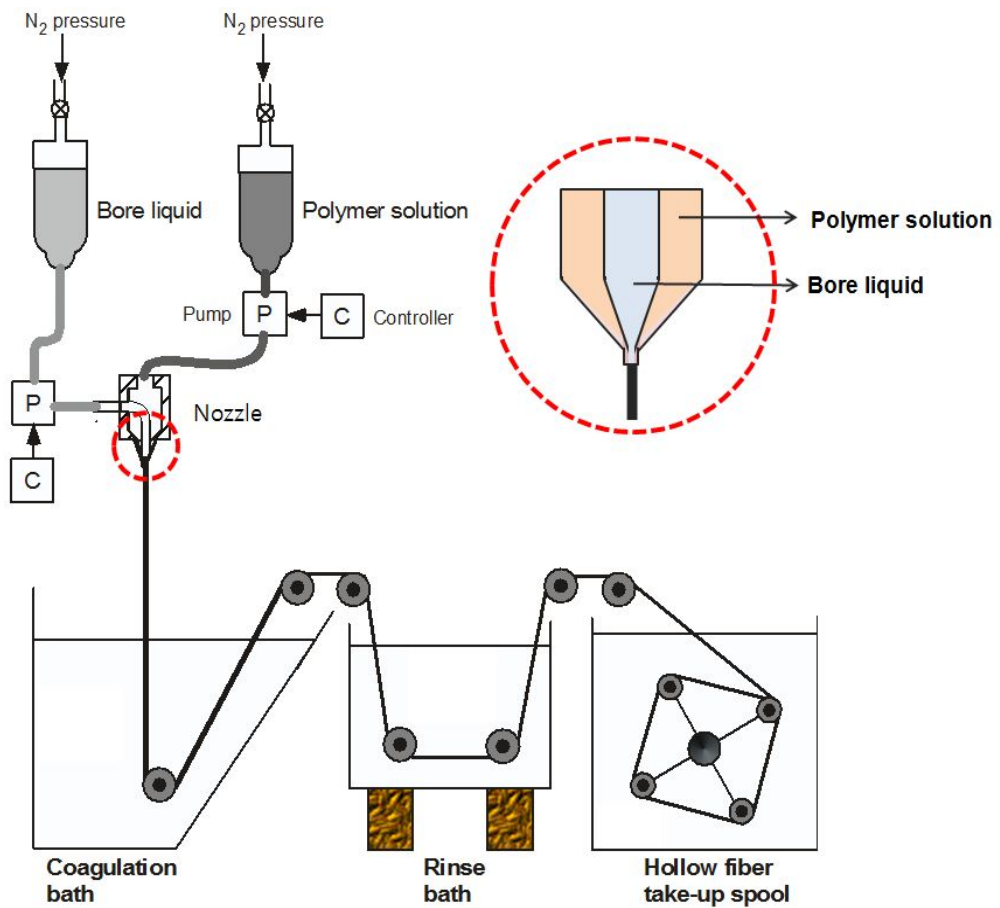


Figure 1. Schematic diagram of spinning apparatus for preparation of hollow fiber membranes via non-solvent induced phase separation process.

Wang 등은 방사 노즐과 외부 응고제 사이의 거리(air gap)가 증공사막의 외부 활성층(skin layer)의 구조 형성에 영향을 주는 요인이라는 실험 결과를 보고하였다. 이 연구에서 저자는 방사 노즐과 외부 응고제 사이의 거리가 감소함에 따라 외부 활성층이 더 얇게 형성되었고, 결과적으로 증공사막의 순수 투과 유속(pure water flux)이 증가하였다고 밝혔다(Wang, Li et al. 1999).

내부 응고제와 외부 응고제의 조성이 증공사막의 구조에 기여하는 효과에 대하여 연구한 몇 가지 사례가 있다. Deshmukh 와 Li 는 물과 에탄올을 혼합한 외부 응고제를 사용하여 증공사막을 제조하고, 단면(cross-section)을 관찰하였다. 그 결과 외부 응고제에 함유된 에탄올의 농도가 높아질수록, 증공사막의 외벽 구조가 거대기공을 갖는 finger-like 구조에서 미세기공을 갖는 sponge-like 구조로 변화하는 것을 확인하였다. 저자는 이러한 결과를 응고제(비용매)로서 에탄올이 갖는 특성과 관련하여 설명하였다. 순수한 물과 비교하였을 때 에탄올은 실험에 사용된 용매와의 교환 속도가 물보다 느리기 때문에, 외부 응고제에 더 많은 양의 에탄올이 포함될수록 용매와 외부응고제 사이의 교환속도는 감소하며, 그 결과 증공사막의 단면에 sponge-like 구조가 형성된 것으로 분석하였다(Deshmukh and Li 1998). Khayet 등은 외부 응고제뿐만 아니라 내부 응고제에도 에탄올을 첨가하여 증공사막의 내부와 외부에서 용매와 응고제간 교환 속도의 감소를 유도하였다. Deshmukh 의 실험결과와 마찬가지로, 내부·외부 응고제에 첨가된 에탄올에 의하여 용매와 응고제간의 느린 교환속도가 유도되었고, 결과적으로 증공사막의 내부와 외부에 모두 sponge-like 구조가 형성되었음을 확인하였다(Khayet, Feng et al. 2002).

중공사막의 구조에 영향을 미치는 또 다른 요인으로 고분자 용액의 농도와 방사 속도가 있다. Chung 등은 고분자 용액의 방사속도의 증가는 제조된 중공사막의 순수 투과유속의 감소와 제거율의 증가를 유도한다는 결과를 보고하였다. 이러한 결과에 대하여, 저자는 고분자 용액의 방사 속도 증가는 고분자 사슬의 배향(orientation)을 유도하고, 배향된 고분자 사슬은 서로 더 조밀하게 패킹되는 경향이 있어서 결과적으로 조밀한(dense) 활성층(skin layer)을 형성하기 때문에, 제조된 중공사막의 순수 투과유속이 감소하고, 제거율은 증가한 것으로 설명하였다(Chung, Qin et al. 2000).

Wang 은 고분자 용액의 농도를 증가시켜 제조된 중공사막의 순수 투과유속은 감소하였고, 제거율은 증가하였음을 보고하였다. 이와 같은 실험 결과에 기반하여 저자는 높은 농도의 고분자 용액은 표면 활성층(skin layer)의 기공 부피를 감소시킨다고 결론을 내렸다(Wang, Li et al. 1999).

2.1.2. 열유도 상전이법을 이용한 중공사막의 제조

열유도 상전이법(Thermally-induced phase separation, TIPs)은 고분자 분리막을 제조할 수 있는 또 다른 유용한 방법이다. 비용매유도 상전이법과 열유도 상전이법을 구분하는 가장 중요한 차이점은, 비용매유도 상전이법은 용액에 포함된 용매와 외부에서 가해진 비용매의 확산작용에 의한 교환으로 상이 분리되는 것이며, 열유도 상전이법은 고온의 용액이 가지고 있는 열 에너지를 제거함으로써 고분자 용액이 두 상으로 분리되는 현상이라는 것이다(Liu, Hashim et al. 2011).

열유도 상전이법을 이용한 중공사막의 제조법은 다음과 같다. 전반적인 제막 장치는 비용매유도 상전이법을 이용한 중공사막의 제막장치와 동일하지만, 열유도 상전이법을 이용한 제막장치에서는 고분자 용액을 고온으로 유지시켜 주는 역할을 하는 열선이 배열된 용액 탱크가 필요하다. 용액 탱크에 고온의 고분자 용액을 준비한 뒤, 고분자 용액과 내부 응고제(bore liquid)에 압력을 가하여 방사 노즐로 이동시킨다. 비용매유도 상전이법을 이용하여 중공사막을 제조하는 공정에서와 마찬가지로, 설계된 노즐 구조에 의하여 고분자 용액은 노즐의 바깥 관으로 압출되며, 내부 응고제는 노즐의 중심 관에서 압출된다. 따라서 고온의 고분자 용액의 중심은 내부 응고제와 접촉하여 상전이가 유도되며, 그 결과로 중공사막의 lumen 이 형성된다. Lumen 이 형성된 중공사 형태의 고분자 용액은 계속해서 노즐에서 압출되어 노즐의 하단에 위치한 외부 응고조에 침지된다. 이 과정에서 고온의 고분자 용액이 가진 열은 1 차적으로 노즐과 고분자 사이(air gap)에서, 2 차적으로 보통 상온으로 유지되는 외부 응고조에서

냉각되어 제거되며, 이 과정에서 열유도 상전이기가 유도된다. 열유도 상전이의 결과로서 고분자 결정화가 진행되어 고분자가 고형화된다. 열유도 상전이가 완료된 후에, 증공사막은 롤러로 감겨져 수조에서 보관되며, 이 때 증공사막에 존재하는 용매는 추출제를 사용하여 추출하거나 혹은 외부 응고조에서 하루 밤 동안 침지시켜 추출하여 증공사막의 제조를 완료한다(Strathmann 2011).

비용매유도 상전이법을 이용하여 증공사막을 제조할 때와 마찬가지로, 열유도 상전이법을 통하여 증공사막을 제조함에 있어서 고분자의 결정화 속도는 증공사막의 구조를 결정하는 중요한 요인이다. 특히 용매의 조성은 증공사막의 구조에 영향을 미치는 결정적인 요인이며, 용매의 조성 이외에도 고분자 용액의 농도, 냉각 속도, 외부 응고제의 조성, 노즐과 외부 응고제 사이의 거리(air gap) 등도 또한 증공사막의 구조를 형성하는 데에 상당한 영향을 미치는 인자이다. 앞에서 언급한 다양한 인자들을 제어하여 제조된 증공사막은 그 구조에 따라서 기공 크기, 기계적 강도, 투과 유속과 같은 특성들과 밀접한 관련을 가진다(Chung, Qin et al. 2000). 이러한 이유로 열유도 상전이 공정에 존재하는 여러 가지 변수들이 증공사막의 구조에 미치는 효과에 대한 다양한 연구결과가 보고되고 있다.

Matsuyama 등은 고분자 용액의 조성과 방사 속도에 따른 순수 투과 유속의 변화를 관찰하였다. 저자는 서로 다른 농도를 갖는 고분자 용액을 같은 속도로 방사하였을 때, 용액의 농도가 높을수록 더 작은 기공을 형성하여 낮은 농도의 용액보다 낮은 순수 투과 유속을 갖는다고 보고하였다. 한편, 저자는 같은 조성을 갖는 고분자 용액을 서로 다른 속도로 방사했을 때, 더 빠른 속도로 방사된 고분자 용액이 더 높은 순수 투과 유속을 갖는 것을

확인하였다. 저자는 이러한 결과로부터 빠른 속도로 방사되어 제조된 중공사막은 롤러에 감기는 테이크업(take-up)과정에서 연신이 더 잘 이루어지고, 따라서 중공사막에 형성된 기공이 쉽게 확장되는 효과 때문에 더 넓은 기공 크기 분포를 갖는 것이라는 설명을 하였다(Matsuyama, Yuasa et al. 2000).

Matsuyama 등은 또 다른 연구에서, 기체 질소를 내부 응고제로 사용한 앞의 연구와는 다르게, 고분자 용액의 제조에 사용된 것과 동일한 용매를 가열하여 질소를 대체한 내부 응고제로 사용함으로써 중공사막의 외벽보다 내벽에 더 큰 기공이 형성된 것을 관찰하였다. 저자는 이러한 실험 결과에 대하여, 내부 응고제로 용매를 사용함으로써 중공사막 내벽에서의 냉각이 지연되었고, 이러한 지연된 냉각이 중공사막의 외벽보다 내벽에서 더 큰 기공을 형성하게 만들었다고 설명하였다. 또한 이 연구에서 저자는 제조된 중공사막이 롤러에 감기는 속도를 일컫는 테이크업(take-up)속도를 증가시켜 제조된 중공사막은 외경과 두께가 감소시키는 것을 확인하였는데, 이러한 결과는 테이크업 속도가 빨라질수록 중공사막이 더욱 연신 되기 때문이라고 설명하였다(Matsuyama, Okafuji et al. 2003).

Rajabzadeh 등은 글리세롤 트리아세테이트를 용매로, 글리세롤을 첨가제로 사용하여 수처리용 PVDF 중공사막을 제조하였다. 글리세롤이 용액에 첨가되기 전에는 상전이 과정에서 고분자의 결정화만이 유도되었지만, 글리세롤 첨가제가 추가된 용액으로 중공사막을 제조한 경우에는 고분자의 결정화와 액체-액체 상전이의 두 과정이 모두 유도되었다. 이러한 메커니즘의 변화로부터 글리세롤이 첨가된 용액으로 제조된 중공사막에서는 interconnected cellular 와 spherulite 의 두 가지 구조가 관찰되는 것을 확인하였다(Rajabzadeh, Maruyama et al. 2008).

2.2. 나노 패터닝 기술

원하는 형상의 패터나 구조물을 특정 물질이나 기판 위에 형성하는 기술은 다양한 기술 분야 전반에 적용할 수 있는 유용한 기술이다. 리소그래피로 통칭되는 이 기술은 광학 리소그래피(photolithography)로 대변되는 전통적인 방법과 나노 임프린트(nano imprint) 법과 모세관력 리소그래피(capillary force lithography, CFL) 대변되는 비 전통적인 패터닝 형성 기술로 구분할 수 있다.

일반적으로 전통적인 광학 리소그래피법은 패터를 제조할 때 빛을 이용하는 방법을 일컫는다. 기판 위에 빛에 의해 분해 혹은 가교반응을 일으키는 감광성 고분자를 도포한 후, 광 마스크(mask)를 통해 기판에 특정 파장의 빛을 조사한다. 빛이 통과하는 부분에 존재하는 감광성 고분자는 빛 에너지에 의해 화학반응이 진행되며, 이후에 특정 용매(현상액)로 처리하면 빛을 조사하여 성질이 변한 부분을 선택적으로 녹여 제거할 수 있다. 결과적으로 기판 위에는 제거되지 않은 감광성 고분자 물질이 미리 설계된 형태로 잔류한다. 광학 리소그래피에는 보통 수백 나노미터 크기의 파장을 가지는 자외선이 사용되며, 자외선의 파장이 짧을수록 더 미세한 패터를 얻을 수 있다(Madou 2002). 하지만 반도체 산업에서 회로의 요구 선폭이 100nm 이하의 수준으로 작아지면서 빛을 사용하는 방법으로는 빛의 회절효과 때문에 원하는 패터를 얻을 수 없었다. 또한 각종 유기물 및 생체재료와 광학 리소그래피 공정 사이의 배타성이 커지면서, 기존의 광학 리소그래피 기술은 비용적, 기술적 차원에서 한계점에 다다르고 있다. 따라서 이를 대체할 수 있는 차세대 리소그래피 기술의 개발이 필요하며, 이에 따라

다양한 비전통적인 리소그래피 기술의 개발이 이루어지고 있다. 비전통적인 리소그래피로는 대표적으로 나노 임프린트 법과 모세관력 리소그래피가 있다.

2.2.1. 나노 임프린트 리소그래피

나노 임프린트 리소그래피는 패턴이 양각/음각된 주형(mold)을 기판에 직접 접촉 가압시켜 패턴을 전사하는 방법으로 Stephen Y. Chou 등에 의해 처음으로 소개되었다(Chou, Krauss et al. 1995, Chou, Krauss et al. 1996). 나노 임프린트 공정은 다음과 같다(Figure 2-(a)). 원하는 패턴을 가진 주형과 고분자 박막이 코팅된 기판을 준비하고 주형의 패턴면을 고분자 박막 위에 배향시킨 후, 열과 압력을 가한다. 여기서 가열온도는 사용되는 고분자 물질의 유리전이온도 보다 보통 80~100℃ 정도 높게 설정되며, 이는 유리전이 온도 이상에서 고분자 사슬의 운동성이 증가하여 몰딩(molding)이 용이해지기 때문이다. 나노 임프린트 공정이 끝난 후 주형과 기판은 분리되며, 기판상의 고분자 박막에는 주형의 형상과는 반대인 형상이 각인된다. 주형을 이용하는 나노 임프린트는 빛의 회절효과로부터 자유로우며, 특히 주형의 형상이 1:1 로 그대로 기판상의 고분자 물질에 구현된다는 장점이 있다. 이러한 일반적인 나노 임프린트에서 더욱 발전한 연구들도 보고되었다.

Bao 등의 연구에서는 고분자 물질을 기판에 코팅하는 일반적인 나노 임프린트와는 달리 고분자 물질을 주형 표면에 코팅하는 역 임프린트 공정을 제안하였다. 패턴이 형성된 주형 표면에 고분자 물질을 코팅하면 패턴들 사이의 빈 공간을 고분자가 완전히 채우며, 적절한 온도와 압력 조건에서 기판과 접촉시켜 고분자 물질을 전이시키는 방법이다. 이는 일반적인

임프린트 공정에서 문제가 되는 고분자 물질 이동의 제약을 간단한 스핀 코팅 공정으로 해결 할 수 있다는 큰 장점이 있다. 또한 고분자 물질을 기판으로 전이할 때 요구되는 온도와 압력이 보통의 임프린트 공정에 비해 매우 낮다는 장점을 갖는다. 따라서 고분자 박막을 코팅하기 어려운 기판이나 기판 표면이 편평하지 않은 경우에 효과적인 방법이 될 수 있다(Bao, Cheng et al. 2002).

나노 임프린트 공정은 패턴의 형성시에 이동해야 할 물질의 이동이 아주 작기 때문에 초 미세 패턴의 형성에 가장 적합하다. 그러나 만약 주형에 아주 큰 패턴이 있거나 큰 패턴과 초 미세 패턴이 공존 할 경우에는, 고분자 물질 이동의 제약으로 큰 패턴은 정확히 각인 되지 않거나, 위치에 따라 잔류막의 두께가 달라지거나 주형이 휘는 등의 여러 문제가 발생한다. 이러한 제약을 해결하기 위하여 광학 리소그래피 공정과 나노 임프린트 공정을 결합한 CNP(combined nano-imprinting and photolithography)법이 제안되었다(Cheng and Guo 2004, Guo 2004). 이 방법은 빛이 투과할 수 있는 투명한 주형을 사용하여 미세 패턴들은 주형 표면에 직접 양각/음각 하고, 큰 패턴들은 빛이 투과되지 않도록 금속 박막을 증착한다. 고분자 물질이 도포된 기판과 앞서 준비된 주형을 접촉시킨 후 주형의 후면에 빛을 조사하고 주형 제거 후 기판을 현상한다. 결과적으로 임프린트와 광학 리소그래피가 공존하는 기판이 완성되며, 따라서 CNP 법은 크기가 아주 다른 다양한 패턴들을 특별한 어려움 없이 아주 쉽게 단 한번의 공정으로 형성할 수 있는 큰 장점을 갖는다.

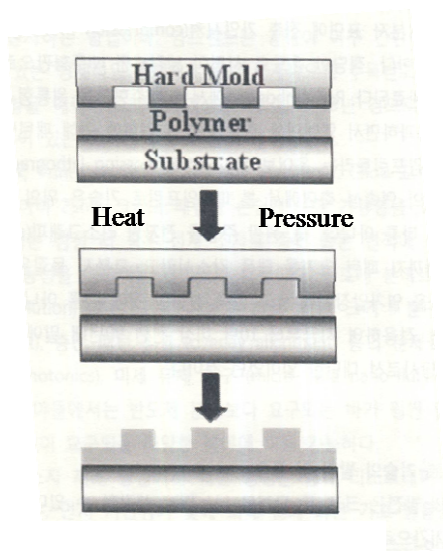
그러나 나노 임프린트 공정의 실제 응용에 제한되는 상황이 있다. 예를 들어 기판 혹은 패턴 형성층 물질이 고온에 취약한 경우에, 임프린트 공정을 위해 고온 가열시 기판의 소성 변형이나 열화(degradation)가 발생할 우려가

있다. 따라서 저온 혹은 상온에서 행할 수 있는 나노 임프린트 공정과 저압 나노 임프린트 공정이 개발되어 나노 임프린트의 응용범위를 확장한 연구들이 보고되었다.

Khang 등은 용매 도움의 상온 나노 임프린트 리소그래피를 이용하여 낮은 온도에서, 혹은 상온에서 나노 임프린트 공정이 가능함을 확인하였다. 이 연구에서는 용매로 점도를 조절하여 적절한 가공성을 지니면서도 임프린트된 패턴의 기계적 강도를 유지하는 영역을 찾아 패터닝 하였다. 고분자 박막을 스핀코팅 방법으로 기판 위에 형성시킨 후 밀폐된 공간 안에 고분자 박막과 적절한 용매를 용기에 담아 함께 넣은 후 일정시간 동안 증발된 용매가 고분자 박막의 상층부에 흡수되도록 한다. 흡수된 용매는 가소효과에 의한 유리전이 온도의 감소와 희석효과에 의한 점도의 감소를 이끌었다. 약 15%의 용매 첨가로 점도가 50% 이상 감소함을 확인하여 통상적인 나노 임프린트 공정에서와는 다르게 고온으로 가열하지 않고 소량의 용매 첨가로 점도를 조절하여 상온 임프린트가 가능하다는 것을 보고하였다(Khang and Lee 2000).

고분자 물질내에 고유하게 존재하는 자유부피 수축과 플라스틱 변형에 기초한 나노 임프린트 공정(room temperature nano-imprint lithography, RT-NIL) 또한 상온에서 가능한 나노 임프린트 리소그래피로 보고되었다(Khang, Yoon et al. 2001).

(a)



(b)

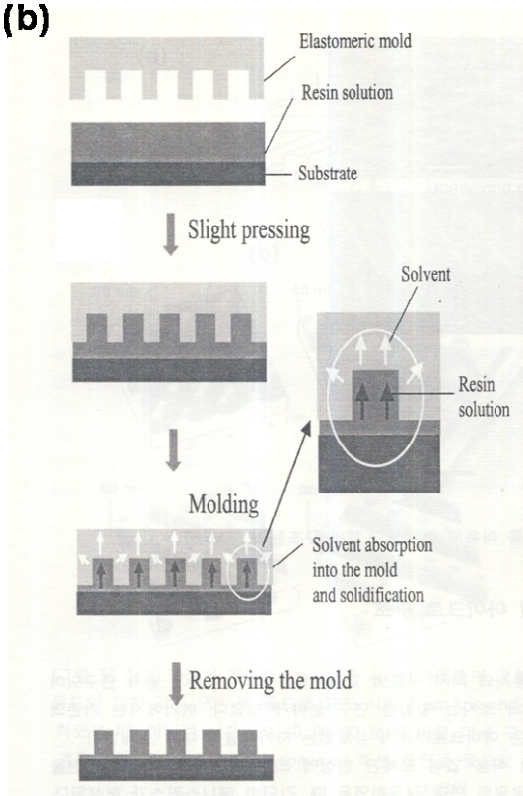


Figure 2. Schematic diagrams of (a) nano-imprint lithography process and (b) soft lithography process.

2.2.2. 모세관력 리소그래피와 연성 성형법

기존의 광학 리소그래피 공정이 원하는 패턴의 형상이 그려진 광학 마스크에 빛을 조사하여, 이때 발생하는 화학반응의 차이를 이용하여 패턴을 형성하는 비접촉성 패턴 형성법의 특성을 가진데 비하여, 새롭게 제시된 기술에서는 주형과 기판을 물리적으로 직접 접촉시키고 이 때 발생하는 화학 결합이나 물리적 현상 차이를 이용하여 최종적인 패턴을 형성하는 특성을 가진다. 이 대표적인 기술로는 모세관력 리소그래피(capillary force lithography) 와 연성 리소그래피(soft lithography) 있다(Kim, Xia et al. 1997, Suh, Kim et al. 2001).

모세관 현상은 액체가 모세관을 적실 때 낮은 자유에너지를 갖게 되며, 그 젖음 현상은 액체의 모세관 오름 현상을 일으킨다. 모세관력 리소그래피는 이러한 모세관 현상을 통한 패턴 형성 방법이다. 이 방법은 고분자 용해물의 주형을 이용하는 나노 임프린트와 탄성체 주형을 이용하는 연성 리소그래피의 장점을 결합한 것이다. 그 결과, 나노 임프린트의 우수한 패턴 형성 특성과 연성 리소그래피의 집적회로의 구조물에서와 같은 패턴의 규칙성 요구 정도와 같은 장점은 유지하면서도 나노 임프린트에서와 같은 극도로 높은 압력을 요구하지 않게 되었다. 더욱이 패턴 형성 과정에서 고분자의 얇은 층이 직접 노출되어 이후의 고분자 식각 공정이 불필요해지는 장점도 가지고 있다. 모세관력 리소그래피 공정은 다음과 같다. 탄성체 몰드로는 polydimethylsiloxane(PDMS)를 사용하였고, 광학 리소그래피나 전자빔 리소그래피를 통해 만들어진 원형 패턴에 부어서 PDMS 마스터주형을 만들었다. 고분자는 범용 polystyrene 과 styrene-butadiene-

styrene (SBS) 블록공중합체를 사용했다. 실리콘 기판 위에 고분자막을 스펀 코팅한 뒤 패터닝된 PDMS 주형을 올려놓고 고분자의 유리전이온도 이상으로 가열하였다. 고분자 용해물이 PDMS 주형과 고분자 표면 사이 채널의 빈 공간으로 들어가게 되어 주형의 음각 복제물이 만들어지게 된다. PDMS 주형의 높은 기체 투과성은 주형 내부에서 모세관 현상이 일어날 때, 채널의 빈 공간에 갇힌 기체가 빠져 나갈 수 있게 해주어서 주형 내부의 패턴이 모두 고분자로 채워질 수 있게 해준다. 모세관력 리소그래피는 주형을 기판에 부착시키기 위해서 무게나 압력이 필요하지 않으며, PDMS 는 고분자 막과 거의 반응하지 않고 탄성도가 커서 고분자 막으로부터 쉽게 분리되는 장점을 갖는다(Suh, Kim et al. 2001),.

모세관력을 이용하여 나노 크기의 3 차원 구조를 형성할 수 있는 또 다른 방법으로 연성 성형법(soft molding, SOMO)이 연구되었다(Kim, Xia et al. 1997). Kim 등은 고형화된 고분자는 모세관력을 가질 수 없지만, 용제에 녹아있는 고분자는 용액상의 모세관력이 작용한다는 점에 착안하여 적절한 용제를 사용하여 만든 고분자 용액의 박막을 이용하여 패턴 형성 과정에 응용하는 연구를 수행하였다. 연성 성형법의 개략도를 Figure 3 에 나타내었다. PDMS 에 의해 흡수되는 용제를 사용한 고분자 용액과 주형을 접촉시키면 주형의 패턴 내부로 모세관력에 의해 용액이 채워 들어간다. 동시에 PDMS 주형 내부로 용제가 흡수되면서 고분자는 고형화 되어 패턴을 형성하게 되고, 용매는 공기 중으로 증발하게 된다. 이 방법은 전통적인 광학 리소그래피 공정과 비교하여 베이킹 과정 없이 즉각적으로 패턴을 형성할 수 있으며 빠른 시간에 대면적의 다양한 패턴을 표면에 형성할 수 있다는 장점을 가진다.

2.3. 패턴형 분리막의 연구 동향

최근 막 오염 현상을 억제하기 위한 시도로서 서로 다른 분야를 융합시킨 분리막의 제조에 대한 연구가 보고되고 있다. 그 중 분리막의 표면에 패턴을 도입한 패턴형 분리막은 최근 차세대 분리막으로서 많은 관심을 받고 있다. 패턴형 분리막은 기존의 분리막에 비해 비표면적이 증가하며, 결과적으로 단위면적당 단위시간당 분리막을 투과한 유체의 부피를 나타내는 투과 유속 값이 증가하는 효과를 갖는 것이 연구자들에 의하여 보고되고 있다. 뿐만 아니라 패턴형 분리막이 막 오염을 억제하는 측면에서도 효과가 있다는 연구 결과가 있다.

패턴형 분리막의 첫 번째 시도는 리소그래피에 사용되는 연성 성형법에서 시작되었다. 연성 성형법은 미세전자기계시스템(MEMS)과 반도체 공정에서 주로 사용되지만 간단한 공정이기 때문에 분리막의 제조를 포함한 다양한 분야에서 쉽게 응용되고 있다. Peters 등은 광학 리소그래피법으로 제작한 실리콘 기판을 주형으로 이용하여 line and space 형태의 패턴을 갖는 기체 분리용 고분자 필름을 제조하였다. Line and space 패턴의 도입으로 인하여 기존의 평평한 필름보다 막면적이 증가한 고분자 필름을 제조할 수 있었으며, 제조된 패턴형 고분자 필름은 기존의 평평한 고분자 필름보다 기체 투과 성능이 더 우수한 것이 확인되었다(Peters, Lammertink et al. 2008). Vogelaar 등은 위의 연구에서 사용된 것과 동일한 line and space 패턴의 실리콘 기판을 이용하여 고분자 분리막을 제조하였다. Line and space 패턴형 분리막은 실리콘 기판 위에 고분자를 도포한 뒤 상전이법을 이용하여 line and space 패턴형 분리막을 제조하였고, 제조된 분리막이 보다 증가한

투과유속을 갖는 것을 확인하였다. 그러나 이러한 우수성을 갖는 것과 동시에 Vogelaar 의 패턴형 분리막의 제조 방법은 크게 두 가지 문제점을 가지고 있다. i) 패턴 주형으로 사용한 실리콘 기관의 재사용이 어려운 단점이 존재한다. ii) 실제로 막의 분리 기능을 갖는 방향은 패턴이 형성되는 방면이지만, Vogelaar 의 연구에서 제조된 패턴형 분리막은 패턴이 형성되는 반대면에 활성층(skin layer)이 생성된다. 이는 전통적인 분리막이 나타내는 기공크기 분포와는 역전된 형태이므로 패턴의 정상적인 효과를 기대하기가 어렵다(Vogelaar, Barsema et al. 2003).

최근 이전 연구의 문제점들을 해결함과 동시에 새로운 패턴 형태를 도입한 패턴형 분리막의 제조 방법이 보고되었다. Won 등은 광학 리소그래피로 제작한 프리즘, 피라미드 패턴을 PDMS(polydimethylsiloxane)를 이용하여 복제하였고, 이 복제 패턴 주형을 분리막의 제조에 이용함으로써 원본 패턴의 재사용을 가능하게 하였다. 또한 패턴의 반대 방향에 형성되는 활성층을 제거하기 위하여 개선된 분리막 제조법을 보고하였다. 새롭게 제조된 프리즘, 피라미드 패턴형 분리막은 기존의 평평한 분리막과 비교하였을 때 더 높은 투과유속을 갖는 것을 확인하였다. 뿐만 아니라 저자는 패턴형 분리막을 하·폐수 처리 공정인 분리막 생물반응기에 침지시켜 운전하여 패턴형 분리막이 막 오염 억제 효과를 갖는다는 것을 확인하였다. 저자는 분리막의 표면에 도입된 패턴이 오염물질 및 미생물의 부착 및 탈착을 유도하기 때문이라고 해석하였다(Won, Lee et al. 2012).

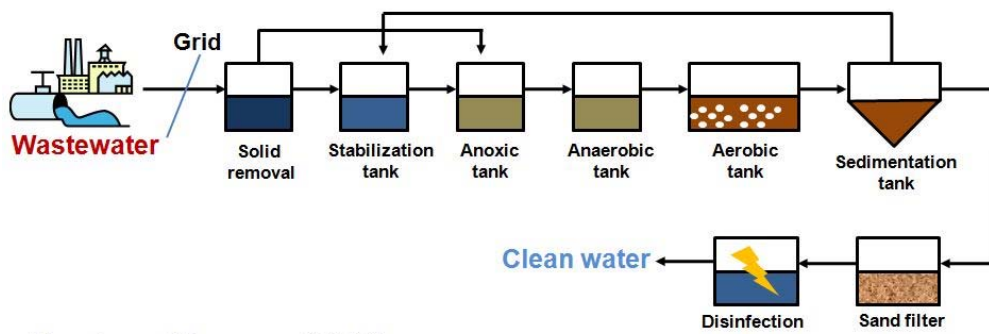
패턴과 분리막의 결합과 관련한 연구는 평판형 분리막뿐만 아니라 중공사막에도 적용되고 있다. Culfaz 등은 중공사막의 표면에 패턴을 도입하기 위하여 중공사막의 방사에 사용되는 노즐을 패턴이 성형된 노즐로 변경하였다. 패턴형 노즐을 통과하여 방사된 중공사막은 외벽에 연속적인 line

and space 패턴을 갖으며, 이러한 패턴형 중공사막은 일반적인 중공사막보다 높은 순수 투과유속을 나타내었고, 특정 조건에서 막 오염이 억제된다고 보고하였다. 그러나 Culfaz 의 연구에서와 같이 패턴형 노즐을 이용한 방사기술은 연속적으로 방사를 하는 연속공정이므로, 오직 line and space 패턴만이 방사가 가능하며, 도입될 수 있는 패턴의 크기에도 한계가 있다는 단점이 존재한다(Culfaz, Rolevink et al. 2010).

2.4. 분리막 생물반응기 공법

분리막 생물반응기(membrane bioreactor, MBR) 공정은 전통적인 하수처리법인 활성 슬러지(conventional activated sludge, CAS) 공정과 분리막 수처리 공정의 장점을 결합한 고도의 하·폐수처리 기술이다(Figure 3). 전통적인 활성 슬러지 공정은 침전조에서 중력침강에 의해 고액분리를 하는 방식이며, 다른 수처리 방법들에 비해 경제적이고 안전하다는 장점 때문에 하·폐수의 처리에 광범위하게 사용되고 있지만, 넓은 부지면적이 필요할 뿐만 아니라 침강성에 따라 수질이 크게 변하는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하고자 활성 슬러지 공정의 고액분리단계를 정밀여과 또는 한외여과와 같은 막분리 공정으로 대체 한 것이 분리막 생물반응기 공정이다(Chang, Le Clech et al. 2002).

Conventional activated sludge process (CAS):



Membrane bioreactor (MBR):

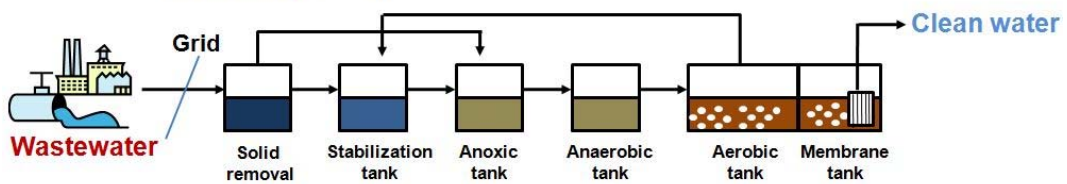


Figure 3. Schematic diagrams of conventional activated sludge process (CAS) and membrane bioreactor (MBR) process.

2.4.1. 분리막 생물반응기 공정의 장점

● 양질의 처리수

분리막 생물반응기 공정의 주요 장점들 중 첫 번째 장점은 처리수의 수질에 있다. 이 공정은 기본적으로 생물학적인 처리와 소독을 동시에 수행한다. 일반적으로 화학적산소요구량(chemical oxygen demanded, COD), 생물학적산소요구량(biological oxygen demanded, BOD), 부유고형물(suspended solide, SS)의 처리 효율이 각각 95%, 98%, 99% 이상이며, 총 대장균의 제거율은 5-6 로그(log)이상, 바이러스의 일종인 Coliphage 의 제거율은 3-5 로그(log)이다. 분리막 생물반응기 공정에서 얻어진 양질의 처리수는 중수 등으로 재이용 할 수 있다(Stephenson 2000).

● 짧은 수력학적 체류 시간과 긴 활성 슬러지 체류시간

분리막 생물반응기 공정은 반응조의 수력학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)과 활성 슬러지의 체류시간(solid retention time, SRT)을 완벽하게 분리함으로써 반응조의 조건을 최적화시킬 수 있기 때문에 실제로 사용시에 공정에 대한 신뢰성과 유연성을 동시에 제공한다. 따라서, 분리막 생물반응기 공정의 가장 핵심적인 기술은 유입되는 폐수의 유기물 부하량 변동과 유량 변동을 흡수할 수 있는 능력에 있다고 할 수 있다. 활성 슬러지 체류시간을 완벽하게 조절할 수 있기 때문에 질산화 균과 같이 느리게 자라는 미생물의 성장이 가능하다(Fan, Urbain et al. 2000).

● 적은 부지 면적

분리막 생물반응기 공정은 중력에 의한 침전 분리에 의존하는 전통적인 활성 슬러지 공정에 비해서 훨씬 높은 미생물 농도로 운전 될 수 있다. 결과적으로 분리막 생물반응기 공정은 콤팩트(compact)하기 때문에 부지 면적을 현저히 줄일 수 있다. 또한, 저분자의 용존 유기물질은 분리막을 통과할 수 없기 때문에, 이와 같은 물질은 반응조에서의 긴 체류시간으로 인하여 오랜 기간 동안 생물학적 처리가 가능하며, 따라서 처리수의 수질이 향상된다.

● 슬러지 생산량 감소

분리막 생물반응기 공정은 전통적인 활성 슬러지 공정에 비해서 슬러지 발생량이 적다. 이와 같이 분리막 생물반응기 공정에서 슬러지 발생량이 작은 이유는 일반적으로 활성 슬러지 체류시간이 길고, 낮은 유기물 부하량 때문이라고 이해하고 있다. 분리막 생물반응기 공정에서 슬러지 발생량은 0~0.34 kg MLSS/ kg COD 로 보고되고 있다. 유기물 부하량이 0.01 kg COD / kg MLSS·day 정도의 낮은 경우에는 슬러지가 거의 발생되지 않는 것으로 알려져 있다.

● 운전인력의 감소

분리막 생물반응기 공정은 기존에 전통적인 폐수처리 시설에 비해서 장치가 콤팩트 하고 설비의 자동화가 용이하기 때문에 운전, 유지에 필요한 인력을 절감할 수 있다.

2.4.2. 분리막 생물반응기 공정의 단점

분리막 생물반응기 공정은 이러한 다양한 장점을 가지고 있지만 전통적인 활성 슬러지 공정에 비하여 몇 가지 단점을 갖는다.

분리막 생물반응기 공정이 극복해야 하는 가장 중요한 문제점은 운전중에 발생하는 분리막의 오염이다. 분리막 생물반응기 공정에서 발생하는 분리막 오염 현상은 운전압력의 상승과 투과 유속의 저하를 유발하며, 이는 처리수 생산량을 급격히 감소 시키는 뿐만 아니라 이후에 분리막의 세척과 교체로 인한 비용 증가를 수반하여 분리막 생물반응기 공정의 경제성을 감소시키는 주요 원인이다(Chang, Le Clech et al. 2002).

분리막 오염은 단순히 미생물이 막표면에 부착되어서 발생하는 것이 아니고 미생물의 대사과정에서 분비되는 체외고분자 물질(extracellular polymeric substance, EPS), 용존 대사산물, 무기염의 응고 등이 관여하는 복잡한 현상이다(Tardieu, Grasmick et al. 1998, Wisniewski and Grasmick 1998, Ognier, Wisniewski et al. 2002). 최근에는 미생물간의 독특한 신호전달체계가 분리막 오염, 특히 생물막 형성에 영향을 주는 요인이라는 연구가 밝혀지는 등 이에 대한 다양한 연구들이 보고되고 있다(Choudhary and Schmidt-Dannert 2010). 이와 같은 분리막 오염으로 인한 수명 감소 문제를 해결하기 위하여 재료적, 화학적, 물리적, 생물학적 측면 등 여러 방면에서 분리막 오염 문제에 접근하는 연구들이 발표되고 있다(Hong, Bae et al. 2002, Kato, Uchida et al. 2003, Yeon, Cheong et al. 2009, Yeon, Lee et al. 2009, Kim, Choi et al. 2011, Oh, Yeon et al. 2012, Won, Lee et al. 2012).

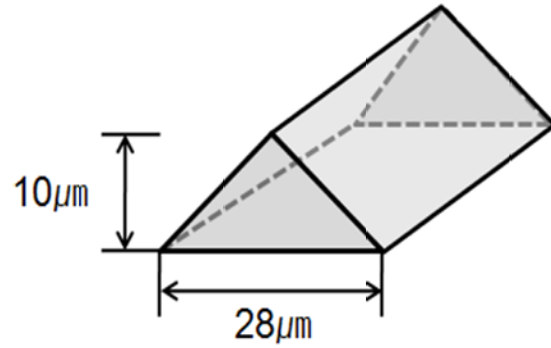
또한 분리막 생물반응기는 위에서 언급한 분리막의 오염 현상뿐만 아니라 공정의 초기 투자비용과 공정 운영 유지비용이 크다는 경제적인 문제도 분리막 생물반응기 공정의 단점으로 인식되고 있다.

III. 실험 방법

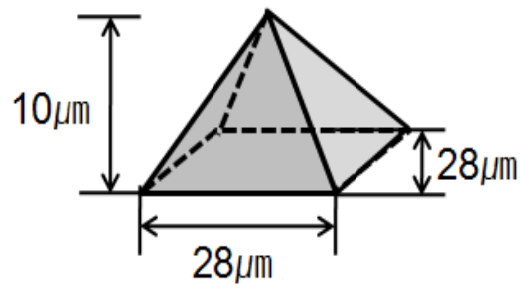
3.1. 마스터 패턴과 복제 패턴의 제조

본 연구에서는 광학 리소그래피 방법으로 제조된 마스터 패턴이 사용되었다. 마스터 패턴은 서울대학교 nano-patterning organic device 실험실에서 제공받았다. 연구에는 프리즘, 피라미드, 엠보싱의 세 가지 패턴을 사용하였으며 마스터 패턴의 자세한 정보는 Figure 4에 나타내었다.

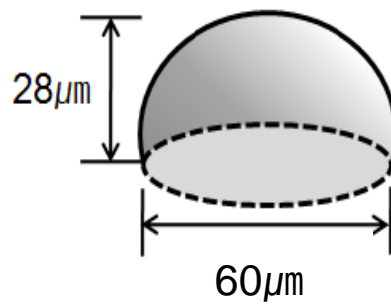
마스터 패턴의 제조에 쓰이는 감광액은 유기용매에 쉽게 반응하기 때문에 상전이법을 이용한 패턴형 중공사막 제조에 마스터 패턴을 직접 사용하는 것은 적절하지 않다. 따라서 본 연구에서는 마스터 패턴을 polydimethylsiloxane(PDMS, Sylgard 184, Dow Corning Corp.)로 복제한 복제패턴을 패턴형 중공사막의 제조에 이용하였다. PDMS는 낮은 표면에너지를 갖고, 다양한 유기용매에 대하여 비활성인 성질을 갖기 때문에 복제패턴제조에 사용하기 적절하다. PDMS 복제패턴은 다음과 같은 방법으로 제조되었다. i) PDMS와 경화제(Sylgard 184, Dow Corning Corp.)를 20:1 비율로 혼합한다. ii) 경화제와 균일하게 혼합된 PDMS는 마스터 패턴 위에 마스터 패턴의 단위 면적당 0.067 g PDMS의 비율로 부은 뒤, 60°C에서 12시간 동안 경화시킨다. iii) 경화된 PDMS를 떼어내어 복제패턴을 얻는다.



(a) Prism



(b) Pyramid



(c) Embossing

Figure 4. Schematic diagrams of three types of master pattern molds.

3.2. 패턴형 PVDF 중공사막 제조

패턴형 중공사막의 제조에는 고분자로 polyvinylidene fluoride(PVDF, Sigma Aldrich), 용매로 dimethylformamide(DMF, Sigma Aldrich)를 사용하였다. PVDF 펠릿(pellet)을 DMF 와 혼합한 뒤 60°C에서 24 시간 이상 교반하여 고분자 용액을 제조하였다. 균일하게 혼합된 고분자 용액을 이용하여 패턴형 중공사막을 제조하는 방법은 Figure 5 에 나타내었다. 1) 직경이 5mm 인 스트로우를 준비한다. 2) 스트로우 안에 PET 필름 을 덧댄 PDMS 복제패턴을 말아 넣는다. PET 필름은 PDMS 와 빨대 사이의 마찰을 줄이기 위함이다. 3) 원기둥 형태로 말려진 PDMS 복제몰드의 중심에 중공사막 지지체인 braid(polyester, Mitsubichi)(내경: 900 μm , 두께: 0.45 μm)를 위치시킨다. 4) PDMS 복제패턴과 지지체 사이의 빈공간을 PVDF 용액으로 채운다. 5) 그리고 지지체 수로의 한 쪽 끝을 집게로 물어서 수로를 막는다. 이것은 비용매를 고분자 용액으로 원활히 침투시키기 위함이다. 6) 지지체 수로의 다른 한쪽 끝을 통하여 비용매인 DI water(Milli-Q water, 18M Ω)를 주사기펌프(Legato 100, KD Scientific Inc.)로 주입하여 상전이를 유도한다. 7) 수조에서 하룻밤 동안 상전이를 완전히 완료시킨 후 PDMS, PET 필름, 스트로우를 제거하여 패턴형 중공사막의 제조를 완성한다. 제조 과정에 있어서 PVDF 용액의 농도와 비용매 주입속도에 변화를 주어 패턴형 PVDF 중공사막을 제조하였으며, 자세한 조건은 Table 1 에 나타내었다.

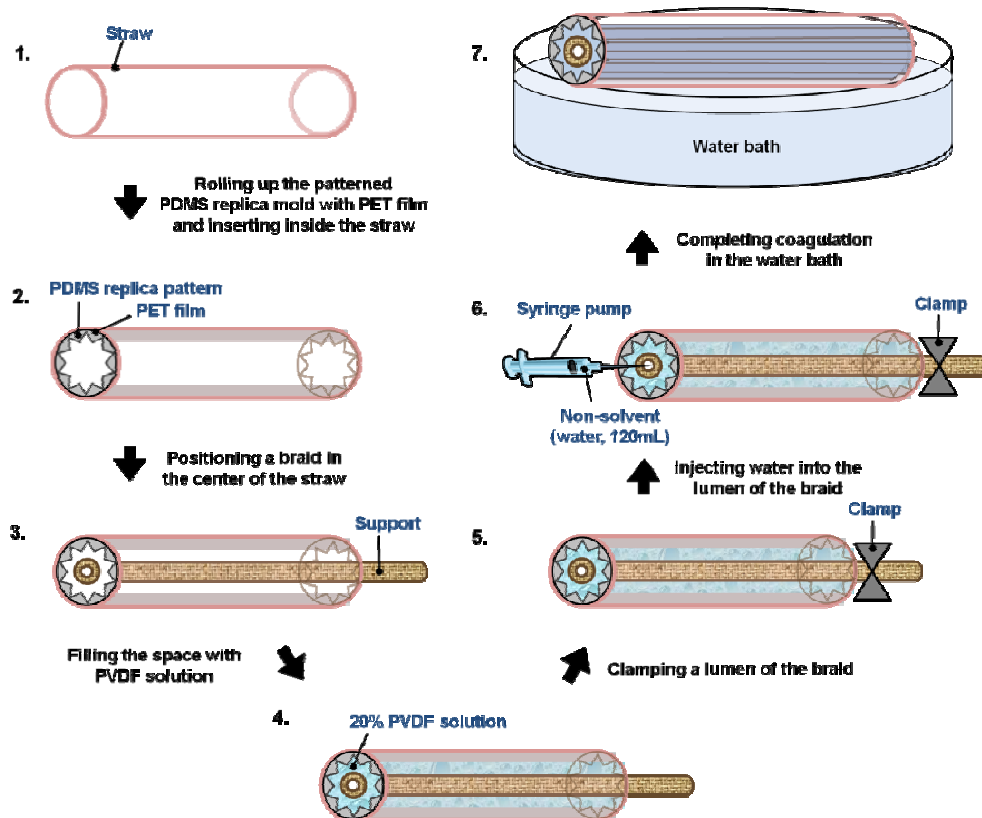


Figure 5. Schematic diagrams of preparation of patterned hollow fiber membranes.

Table 1. Conditions of preparation of patterned hollow fiber membranes

Solution	PVDF (%)	DMF (%)	Injection rate of non-solvent (mL/min)
S1	7	93	40
S2	10	90	40
S3	15	85	40
			5
S4	20	80	20
			40
S5	25	75	40

3.3. 패턴형 PVDF 중공사막 구조의 관찰

패턴형 PVDF 중공사막의 표면과 단면구조는 scanning electron microscope(SEM, JSM-6701F, JEOL)으로 관찰하였다. SEM 관찰을 위한 중공사막 시료는 에탄올에 하룻밤 동안 보관한 뒤 상온에서 건조시켜 준비하였다. 또한 중공사막 단면을 관찰하기 위한 시료는 건조된 중공사막을 액체질소를 이용하여 순간적으로 얼린 후 부러뜨려서 준비하였다. 이러한 과정을 통하여 준비된 시료는 sputter coater(108 auto, CRESSINGTON)를 이용해 백금 코팅하여 관찰하였다. 중공사막의 표면은 800 배, 2500 배, 단면은 25 배의 배율로 관찰하였다.

3.4. 패턴형 중공사막의 거대기공 분포 비율 분석

제조된 패턴형 중공사막의 단면에서 나타나는 거대기공의 비율을 이미지 분석 프로그램(Image J 1.46r, USA)을 이용하여 분석하였다. 지지체를 제외한 중공사막 단면의 넓이에 대하여 거대기공이 가지는 넓이의 비율 백분율로 계산하였다.

3.5. 기공 분포 측정

패턴형 PVDF 중공사막 표면 기공 크기 분포는 수은 기공도 측정장치 (Autopore VI9500, Micromeritics)를 이용하여 분석하였다. 기공 크기 분석을 위한 시료는 에탄올에 약 12 시간 동안 침지시킨 중공사막을 상온에서 완전히 건조시켜서 준비하였다. 건조된 중공사막은 일정한 길이로 절단하고 무게를 측정하여 챔버에 담는다. 중공사막 시료가 담긴 챔버를 수은 기공도 측정장치에 설치한 뒤, 압력을 증가시키면서 중공사막의 기공에 수은을 채운다. 압력이 가해짐에 따라 수은이 기공 안에 침투됨으로써 일어나는 수은의 부피변화를 관찰하여 중공사막의 기공 크기 분포를 측정하였다. 기공 크기는 Washburn 식(1)으로 표현된다.

$$D = \frac{4 \gamma \cos \theta}{P} \quad (1)$$

D = 분리막의 기공 크기 (μm)

γ = 수은의 표면장력 (dynes/cm)

θ = 수은과 시료 사이의 접촉각 (degrees)

P = 압력 (psia)

3.6. 순수 투과유속 측정

실험실 규모의 순수 투과유속 측정장치(Figure 6)를 이용하여 제조한 패턴형 PVDF 중공사막의 순수 투과유속을 측정하였다. 순수 투과유속은 막의 물 투과성능을 나타내는 지표로서, 일정 압력에서 단위시간 당 단위 막 면적을 투과하는 순수의 양을 나타낸다. 순수 투과유속의 측정에는 1 차 증류수를 사용하였으며, 측정 방법은 다음과 같다. 원심 펌프를 이용하여 1 차 증류수를 압력을 일정하게 유지시키며 측정장치 내부로 빨아당긴다. 빨아당겨진 증류수는 투과유속 측정장치에서 일정한 수위를 유지하며, 동시에 압력을 받아 중공사막을 투과한다. 다양한 압력(20, 30, 40, 50 kPa)에서 투과된 증류수의 양을 측정하여 투과유속을 계산하였다. 패턴이 없는 (non-pattern)중공사막과 세가지 패턴형 중공사막의 순수 투과유속을 측정하였고, 각각의 압력에서 얻어진 서로 다른 중공사막들의 투과유속 값을 비교하였다.

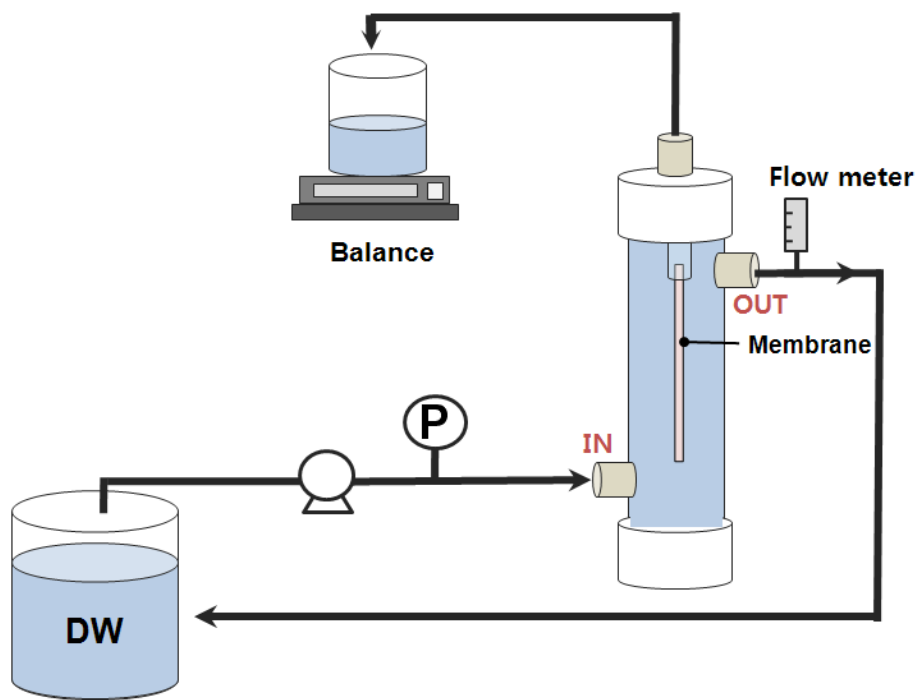


Figure 6. Schematic diagram of the apparatus for measurement of pure water flux.

3.7. 분리막 생물반응기 운전

실험에 사용된 실험실 규모의 분리막 생물반응기(membrane bioreactor, MBR)의 모식도는 Figure 7에 나타내었다. 활성 슬러지는 탄천 하수처리장의 슬러지 반송라인에서 채취한 후 실험실에서 합성폐수로 적응시킨 후 사용하였다. 합성폐수는 포도당을 주 탄소원으로 하고 황산암모늄을 주 질소원으로 하였으며, 미생물에 필요한 영양물질을 공급하기 위해 bactopectone 과 yeast extract 를 보조로 사용하였다. 합성폐수의 조성은 Table 2 과 같다. 합성폐수는 미생물에 의한 오염을 방지하기 위하여 4℃ 로 냉장 보관하였다.

분리막 생물반응기는 공칭공경이 0.2 μm 인 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 중공사막 모듈(Econity)을 사용하여 운전을 유지 하였다. 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)은 6 시간으로 운전하였으며, 반응기 내의 현탁 고형물 농도(mixed liquor suspended solid, MLSS)는 7000~9000 을 유지하였다. 합성폐수는 일정한 유량을 연속적으로 반응기에 공급하였다. 분리막 생물반응기의 운전조건은 Table 3에 나타내었다.

패턴형 중공사막 표면에서 일어나는 생물 부착 억제효과를 확인하기 위하여 폴리에틸렌 중공사막 모듈로 운전을 유지하고 있는 분리막 생물반응기에 본 실험에서 제작한 중공사막을 추가로 침지시키고 순환 운전하였다(Figure 7). 세 가지 패턴형 중공사막과 평평한 중공사막은 모두 약 $24.7(\pm 0.9)\text{cm}^2$ 의 막면적을 갖도록 모듈화하여 실험에 사용하였고, 중공사막이 반응기에 수직방향으로 설치되도록 모듈을 제작하였다. 네 가지

폐턴형 중공사막 모듈은 모두 0.025 L/hr 의 동일한 펌프 유량으로 운전하였다(Table 4).

중공사막 표면에 일어난 생물 부착의 정도는 막간차압(transmembrane pressure, TMP)을 지표로 이용하였고, 이는 중공사막 모듈에 연결된 막간차압 측정기(TMP gauge)로 관찰하였다. 따라서 총 4 개의 중공사막 모듈 각각의 막간차압 데이터는 막간차압 측정기에 의해 동시에 측정되었으며, 컴퓨터로 기록되었다.

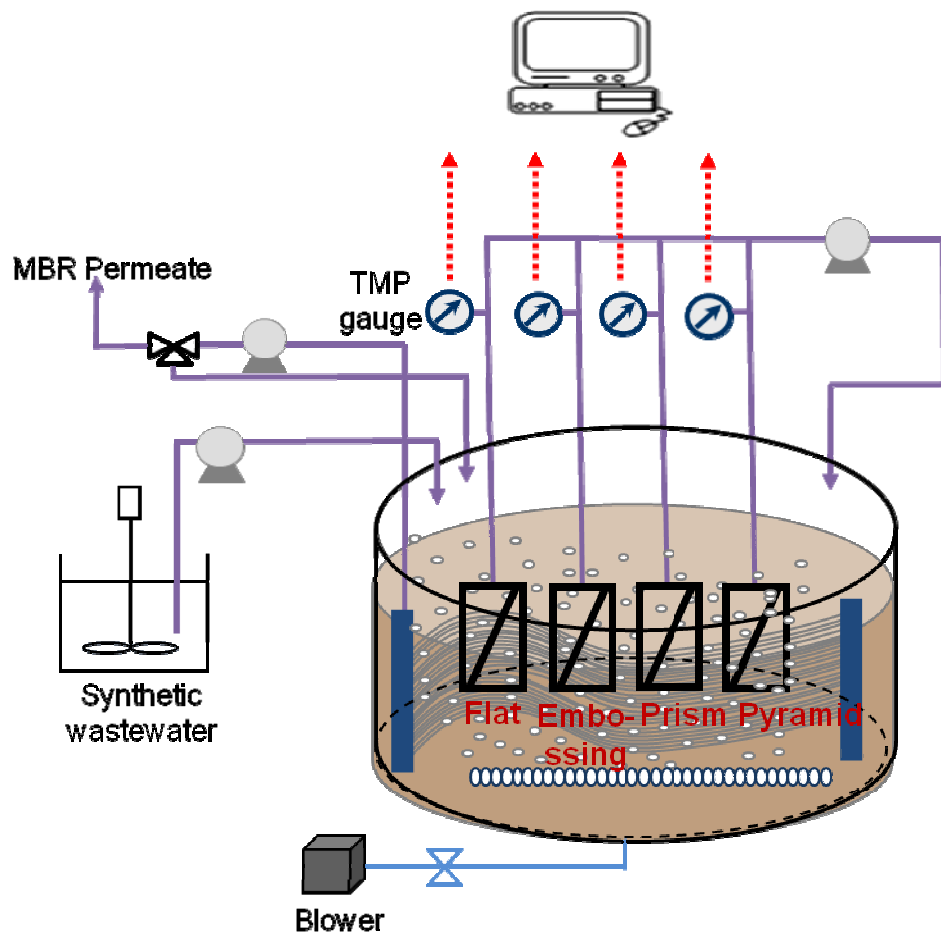


Figure 7. Schematic diagram of the continuous membrane bioreactor (MBR).

Table 2. Compositions of synthetic wastewater

Composition	Concentration (g/80L)
Glucose	24.54
Peptone	18.4
Yeast extract	2.24
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	16.76
KH_2PO_4	3.48
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.12
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.46
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.02
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.52
NaHCO_3	40.88

Table 3. Operating conditions of membrane bioreactor (MBR)

Working Volume		20L
pH		6.5
Temperature		25~27°C
SRT (solid retention time)		40 days
HRT (Hydraulic retention time)		13 hours
Soluble COD removal efficiency		95~96 %
MLSS (Mixed liquor solid suspended)		7000~9000 mg/L
Synthetic wastewater sCOD		550 mg/L
Maintenance membrane	material	Polyethylene
	pore size	0.2 μm
	surface area	0.5 m^2
	flux	4.5 $\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$

Table 4. Surface area of patterned and flat hollow fiber membranes

Pattern type	Surface area (m ²)	Pump flow rate (L/hr)
Prism	0.00244	
Pyramid	0.00249	
Embossing	0.00256	0.025
Flat	0.00240	

IV. 결과 및 고찰

4.1. 패턴형 PVDF 중공사막의 구조 관찰

본 연구에서는 비용매교환(nonsolvent-induced phase separation, NIPs) 상전이법을 이용하여 패턴형 중공사막을 제작하였다. 비용매교환 상전이법에서는 용액의 농도, 비용매의 종류 및 조성, 공정 온도, 첨가제 등이 분리막의 구조에 크게 영향을 주는 요인으로 알려져 있다. 본 연구에서는 여러 변수 중에 PVDF 용액의 농도와 비용매의 주입속도를 변수로 설정하여, 그에 따른 중공사막 구조의 변화를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)으로 관찰하였다. 이 때, 사용한 패턴은 프리즘 패턴으로 고정하여 사용하였다.

4.1.1. PVDF 용액 농도의 변화에 따른 중공사막 구조의 변화

프리즘 패턴형 PVDF 중공사막을 제작하는 과정에서 PVDF 용액의 농도를 7%~25% 사이에서 변경하면서, 중공사막의 단면(cross-section)과 패턴면(surface-section)을 전자주사현미경을 통해 관찰하였다.

4.1.1.1. 단면 구조의 변화

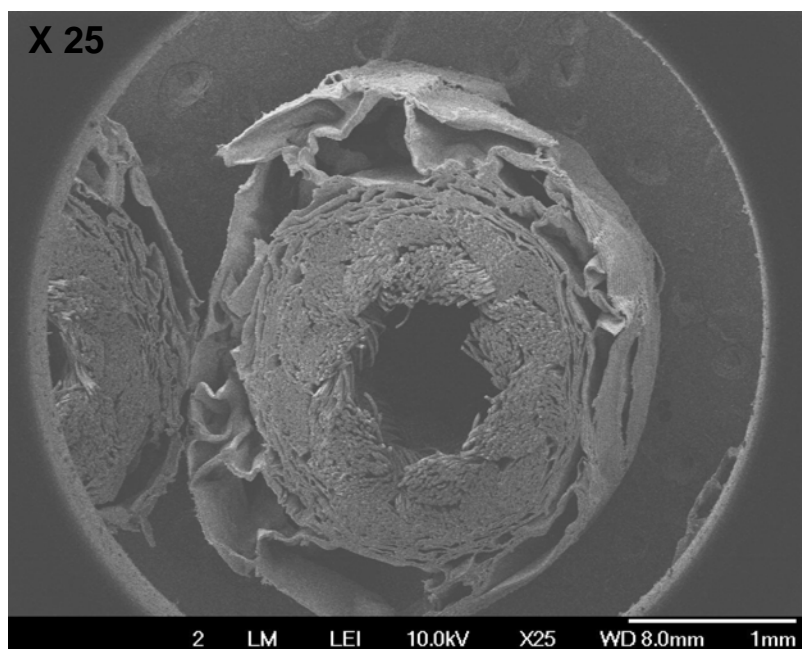
PVDF 용액 농도의 변화에 따라서 중공사막의 단면 구조와 단면에서 거대기공이 차지하는 면적의 비율을 각각 Figure 8 과 Figure 9 에 나타내었다. 이 결과를 통해 볼 때, PVDF 용액의 농도가 높은(25%) 조건에서 제조된 패턴형 PVDF 중공사막은 단면에서 거대기공(macroid)이

차지하는 면적의 비율이 상대적으로 낮은(17%) 것을 알 수 있다. 반면에 PVDF 용액의 농도가 낮은(10%) 조건에서 제조한 패턴형 PVDF 중공사막의 경우 거대기공의 비율이 상대적으로 높은(35%) 값을 나타내었다.

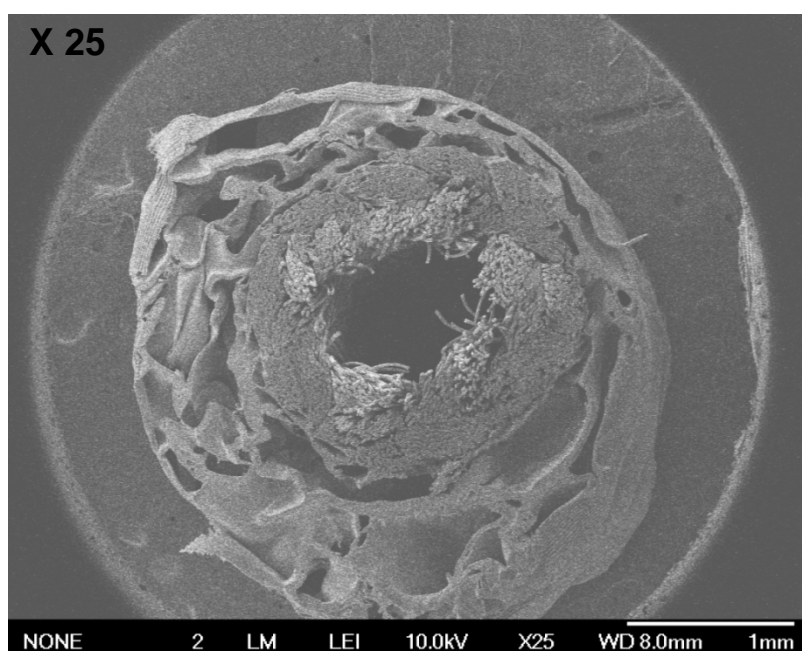
Bird 등과 Lin 은 고농도의 고분자 용액에서 고분자 사슬의 얽힘(polymer chain entanglements)이 일어나며, 이러한 고분자 사슬의 얽힘 현상은 고분자 용액의 농도가 감소함에 따라 점차 줄어들어간다고 제안하였다(Bird, Stewart et al. 1979, Bird 1988, Lin 2003). 또한 이러한 결과를 바탕으로 Peng 등은 중공사막의 제조에 있어서, 고분자 용액의 농도가 거대기공의 형성에 미치는 영향에 대하여 보고하였다. Peng 등의 연구로부터, 특정 농도(critical concentration) 아래에서 고분자 사슬은 높은 자유도를 갖으며 느슨하게 채워져 있기 때문에, 비용매가 사슬 사이의 공간으로 쉽게 침투할 수 있으므로 쉽게 거대기공을 형성하였다. 그러나 고분자 용액이 특정 농도보다 높게 되면, 고분자 사슬은 매우 뻣뻣하게 채워지기 때문에 얽힘(entanglements)이 형성되고, 이러한 고분자 용액은 액체보다는 고체에 가까워서 비용매의 침투가 방해된다. 결과적으로 특정 농도보다 높은 농도의 고분자 용액으로 제조된 중공사막에서는 거대기공의 형성이 억제되었다고 보고하였다(Peng, Chung et al. 2008).

위와 같은 연구 결과와 마찬가지로, 본 연구의 주제인 패턴형 PVDF 중공사막을 제조함에 있어서 낮은 농도의 PVDF 용액(7%, 10%)은 높은 농도의 PVDF 용액(25%)보다 고분자 사슬이 느슨하게 채워져 있기 때문에, 비용매가 고분자 용액으로 쉽게 침투할 수 있어서 중공사막에 거대기공이 크게 형성된 것으로 보인다. 반면, 높은 농도의 고분자 용액(20%, 25%)에서는 고분자 사슬이 비교적 뻣뻣하게 채워져 있어서 사슬의 얽힘

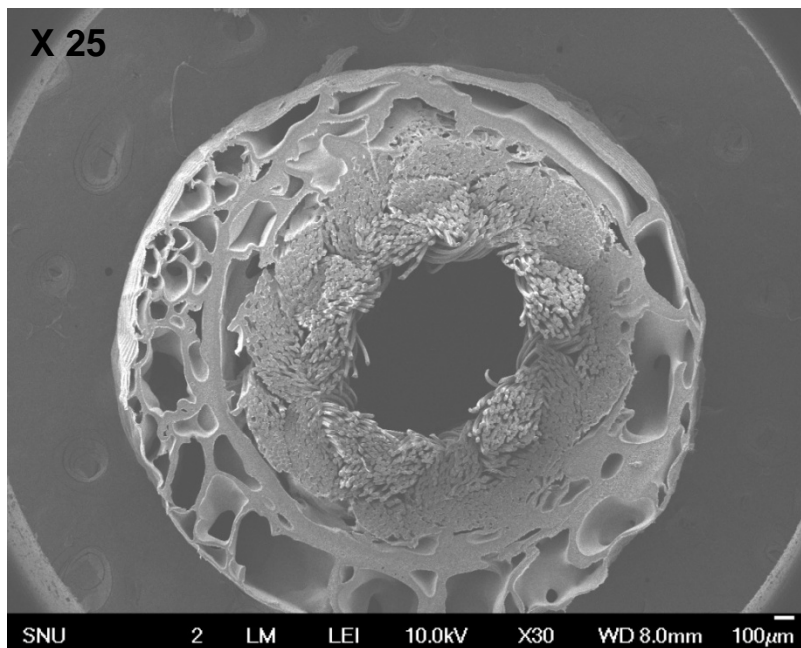
현상이 일어났기 때문에 비용매의 침투가 쉽지 않았을 것이다. 그러므로 낮은 농도의 PVDF 용액으로 제조한 패턴형 중공사막에 비해 형성된 거대기공의 비율이 적은 것으로 해석된다.



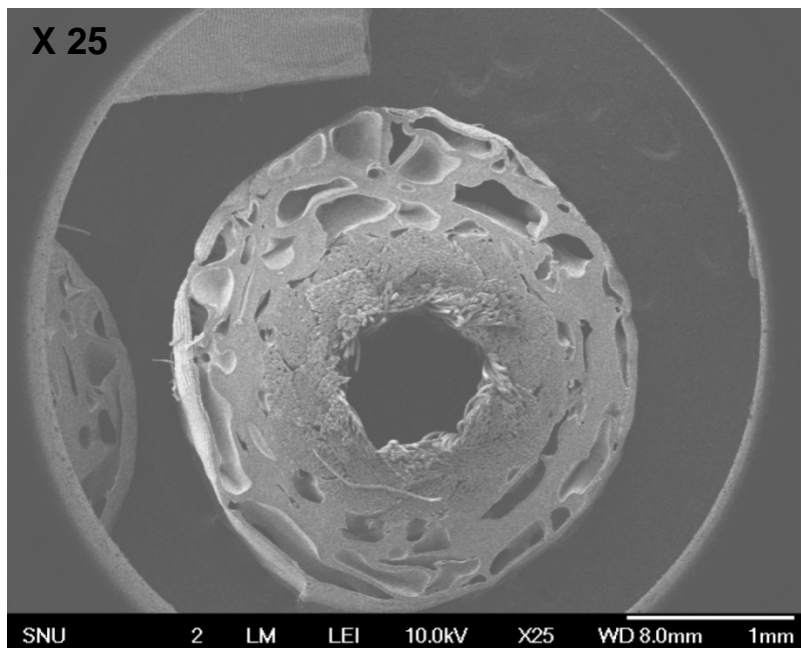
(a) 10% PVDF solution



(b) 15% PVDF solution



(c) 20% PVDF solution



(d) 25% PVDF solution

Figure 8. Cross-section images of patterned hollow fiber membranes prepared with (a) 10%, (b) 15%, (c) 20%, and (d) 25% PVDF solution.

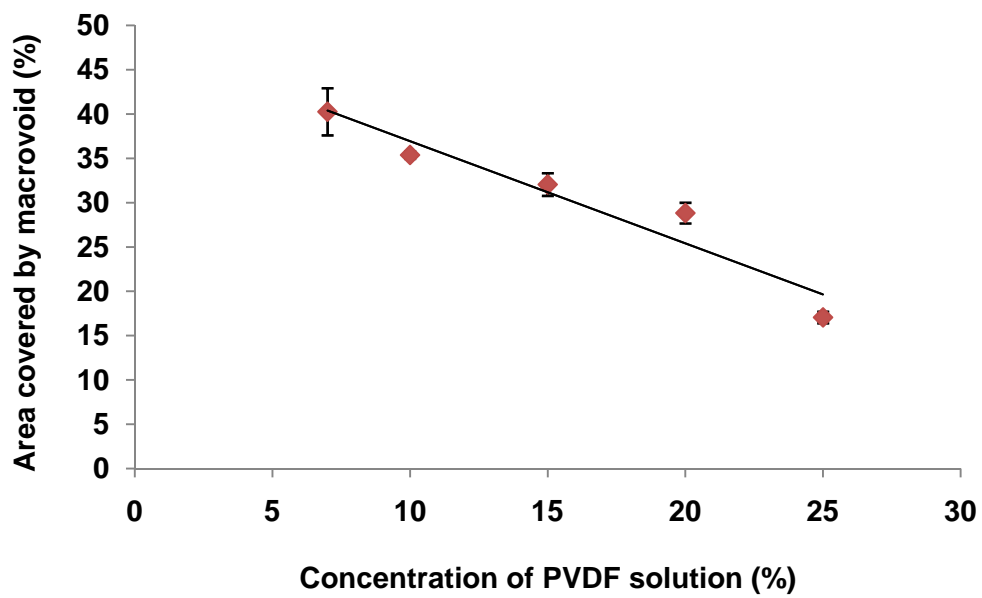


Figure 9. The percentage of area covered by macrovoids(%) vs. concentration of PVDF solution.

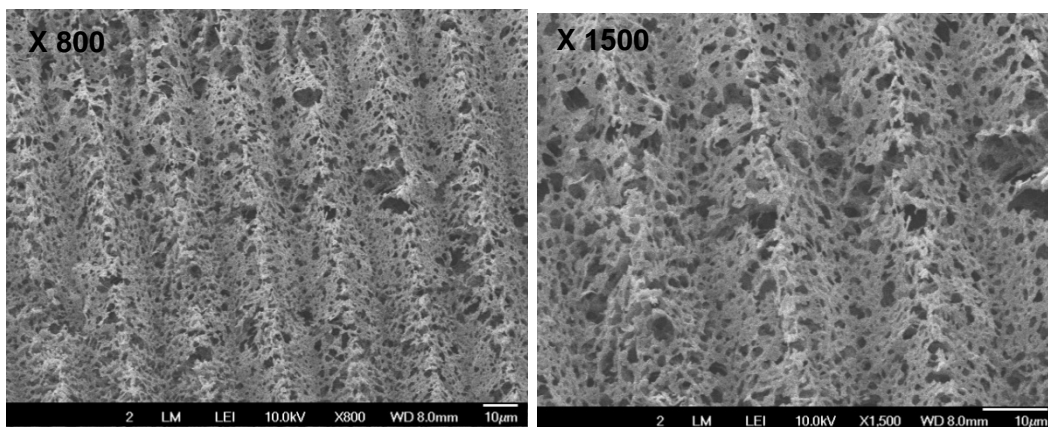
4.1.1.2. 표면 구조의 변화

PVDF 용액 농도의 변화에 따라서 중공사막의 표면에 나타나는 구조와 패턴의 정확도(fidelity)를 Figure 10 에 나타내었다. 이 결과를 통해 볼 때, PVDF 용액의 농도가 높고 낮음에 관계없이 제조된 패턴형 PVDF 중공사막의 표면에서는 모두 bicontinuous 구조가 나타났지만, 패턴의 충실도(pattern fidelity)는 용액의 농도에 따라 차이가 있는 것은 확인하였다. PVDF 용액의 농도가 높은 경우와 비교하여, PVDF 용액의 농도가 낮은 경우에서 패턴의 충실도가 비교적 낮은 나타내었는데, 이러한 결과는 앞선 연구와 약간 상이하다고 볼 수 있다.

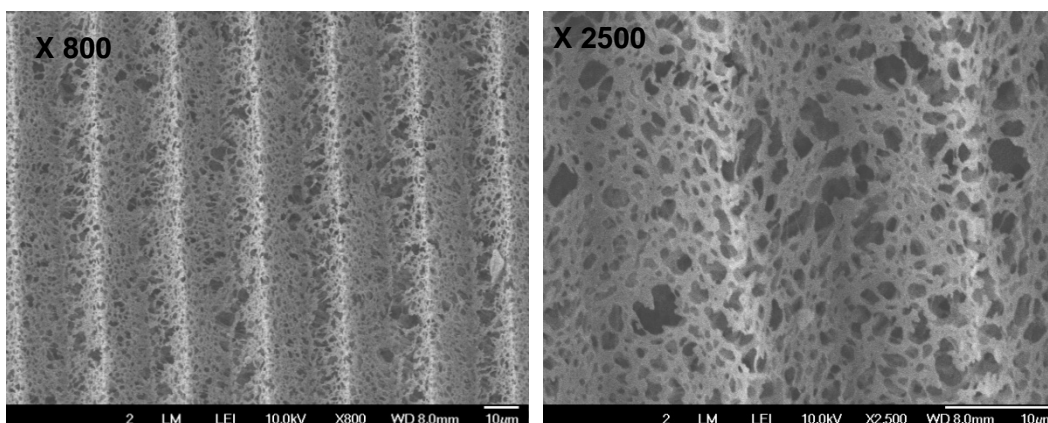
최근 Won 등은 평판형 PVDF 분리막에 프리즘, 피라미드 패턴을 도입한 연구를 보고하였다(Won, Lee et al. 2012). 이 연구에서는 다양한 PVDF 용액의 농도에 따라 패턴형 평판 분리막을 제조하고, 분리막의 표면에서 나타나는 구조의 변화를 관찰하였다. 저자는 높은 농도(20%)의 PVDF 용액으로 제조된 패턴형 분리막은 상전이 과정에서 고분자가 응집되려는 경향이 강하기 때문에 패턴을 완벽하게 채우지 못하여 bicontinuous & cellular 형태의 구조를 나타내며 결과적으로 패턴의 충실도(fidelity) 또한 낮은 값(0.72)을 갖는다고 설명하였다. 반면, 낮은 농도(10, 15%)의 PVDF 용액으로 제조된 패턴형 분리막은 상전이 과정에서 고분자가 응집되려는 경향이 낮기 때문에 패턴을 완벽하게 채울 수 있어서 bicontinuous 구조만을 나타낼 뿐만 아니라 높은 패턴 충실도(0.85, 0.96)를 갖는다고 설명하였다.

위와 같이 패턴형 평판 분리막의 표면 구조와 패턴의 충실도가 PVDF 용액의 농도에 따라 변화한다는 것을 확인한 Won 등의 연구 결과와는 다르게, 본 연구에서 제조된 패턴형 중공사막의 표면에 형성된 패턴의

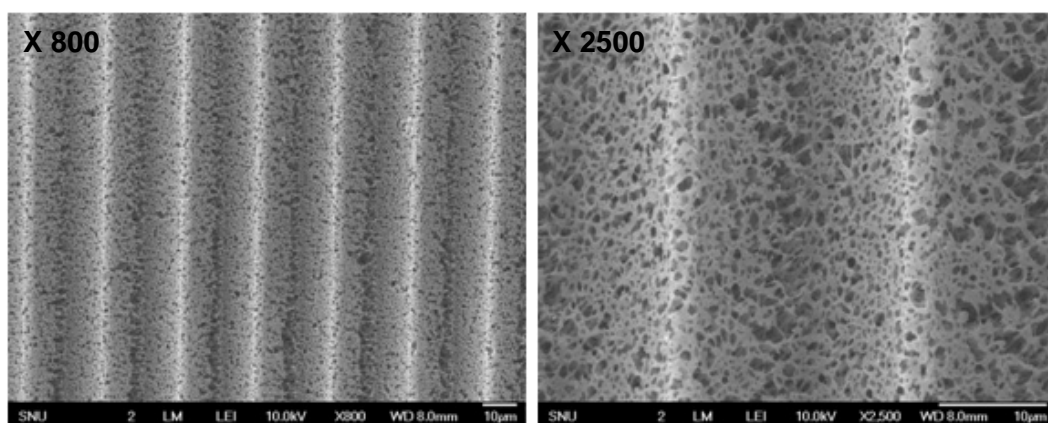
충실도는 15~25% 농도의 PVDF 고분자 용액에서는 큰 영향을 받지 않는 것 같다. 이는 패턴형 평판 분리막과 패턴형 증공사 분리막의 제조 공정 중, 상전이 과정에서 비용매의 확산 속도가 다르기 때문이라고 생각된다. 비용매의 확산 속도를 인위적으로 조절하지 않은 패턴형 평판 분리막의 제조 공정과는 다르게 본 연구에서는 상대적으로 빠른 40 mL/min 의 속도로 비용매를 주입하여 상전이를 유도하였다. 따라서 빠르게 주입된 비용매로 인하여 PVDF 용액이 받는 압력이 증가하였고, 이것은 PVDF 용액의 농도에 관계없이 패턴의 충실도가 높은 패턴형 PVDF 증공사막을 제조를 가능하게 한 것으로 생각된다. 다만 용액의 농도가 낮은 경우(7%,10%) 에는 패턴을 채울 수 있는 고분자의 양이 부족하기 때문에 증공사막의 표면에 다수의 결함이 발생하게 되어서 비교적 낮은 충실도를 갖는 패턴형 증공사막이 제조된 것으로 생각된다.



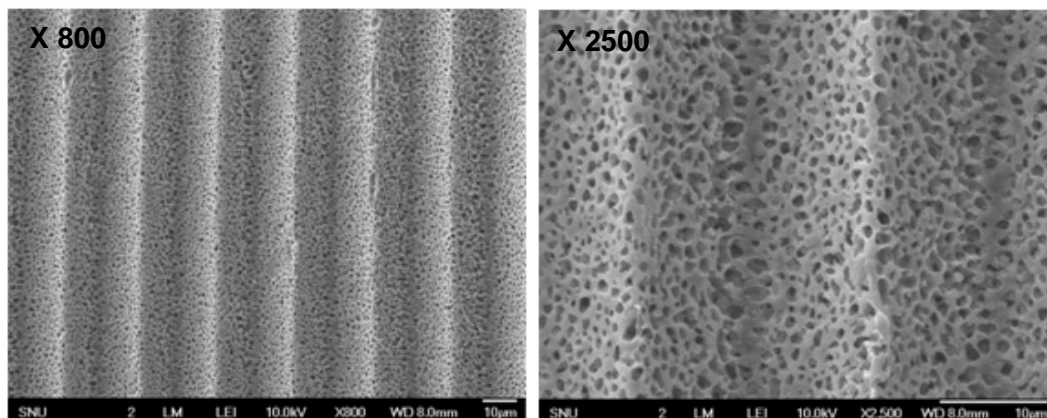
(a) 7% PVDF solution (fidelity : 0.671)



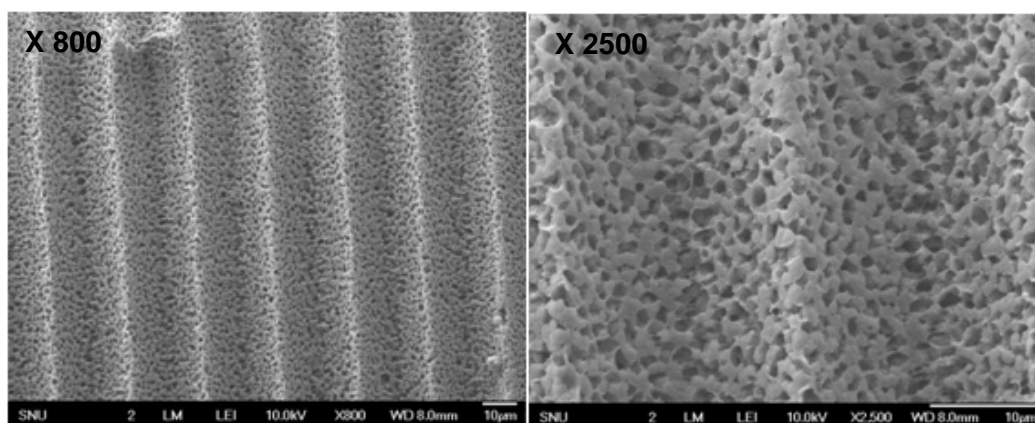
(b) 10% PVDF solution (fidelity : 0.786)



(c) 15% PVDF solution (fidelity : 0.882)



(d) 20% PVDF solution (fidelity : 0.913)



(e) 25% PVDF solution (fidelity : 0.866)

Figure 10. Surface-section images of patterned hollow fiber membranes prepared with (a) 7%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20% (e) 25% PVDF solution.

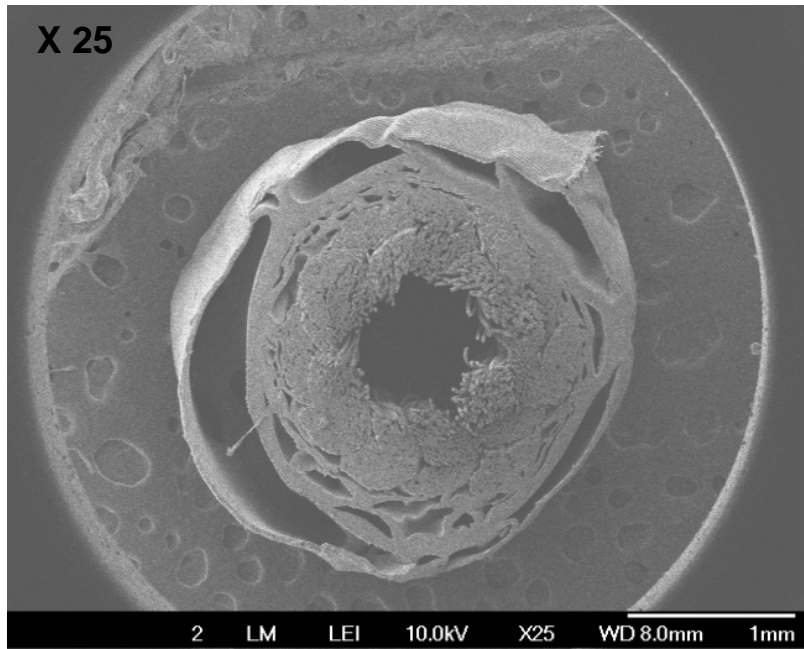
4.1.2. 비용매의 주입속도 변화에 따른 중공사막 구조의 변화

프리즘 패턴형 PVDF 중공사막을 제작하는 과정에서, 비용매를 각각 5, 20, 40mL/min 의 속도로 주입하여 중공사막의 단면(cross-section)과 패턴면(surface-section)에서 나타나는 구조의 변화를 전자주사현미경을 통해 관찰하였다.

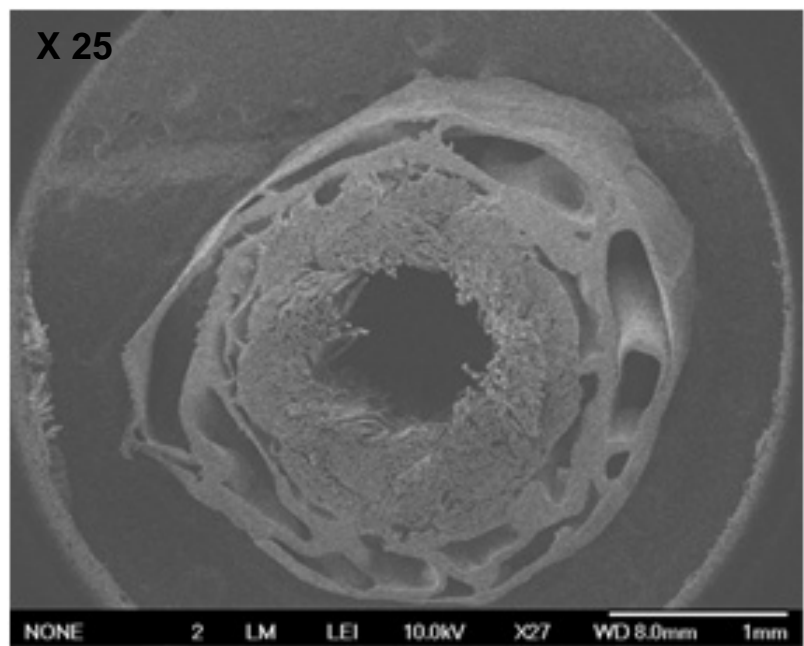
4.1.2.1. 단면 구조의 변화

20% PVDF 용액을 이용하여 패턴형 PVDF 중공사막을 제조하였을 때, 다양한 속도로 비용매를 주입함에 따라 중공사막의 단면에 나타나는 구조의 변화를 Figure 11 에 나타내었으며, 각 조건에서 중공사막의 단면에서 거대기공이 차지하는 면적의 비율을 Figure 12 에 수치화하여 나타내었다. 이 결과로부터, 상대적으로 빠른(40 mL/min) 속도와 느린(5, 20mL/min) 속도로 비용매를 주입하였을 경우에 단면에서 거대기공이 차지하는 면적은 약 30%로 모두 비슷하였지만, 거대기공이 분포하는 형태는 동일하지 않은 것을 관찰할 수 있었다.

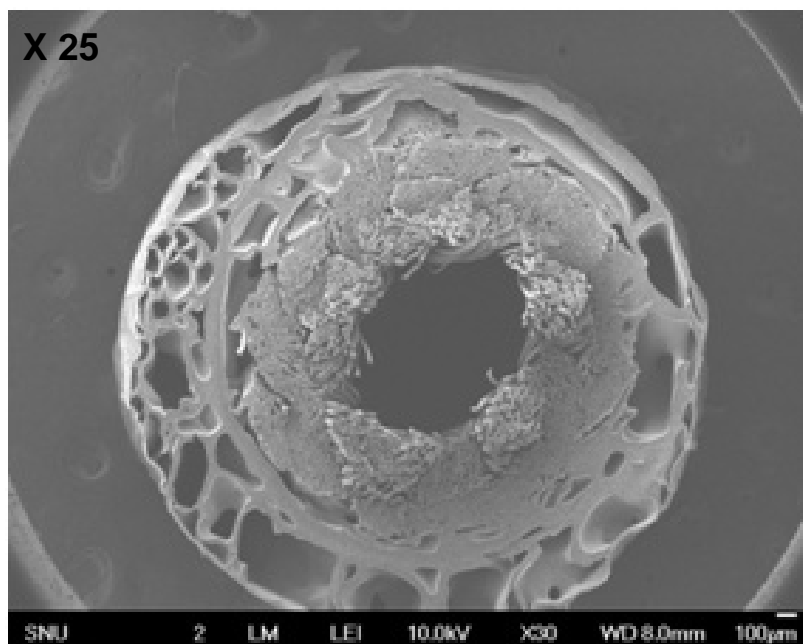
빠른 주입속도(40 mL/min)로 제조된 패턴형 PVDF 중공사막의 단면에는 전체적으로 거대기공이 균일하게 분포하고 있는 것이 관찰된다. 반면에 느린 비용매의 주입속도(5, 20mL/min)로 제조된 패턴형 PVDF 중공사막의 단면에서는 중공사막의 중심에 위치한 지지체 주변에 비교적 두껍고 조밀한 고분자 층이 형성되며, 이러한 고분자 층 바깥에서 거대한 거대기공이 형성된 것이 관찰 된다.



(a) 5 mL/min



(b) 20 mL/min



(c) 40 mL/min

Figure 11. Cross-section images of patterned hollow fiber membranes prepared with 20% PVDF solution, using injection rates of (a) 5mL/min, (b) 20mL/min and (c) 40mL/min.

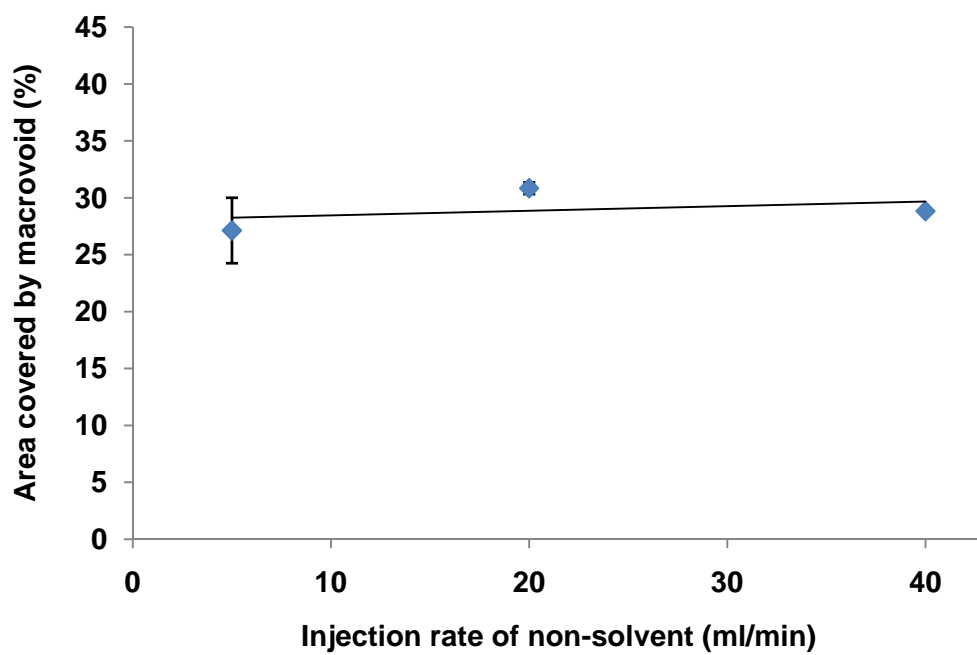


Figure 12. The percentage of area covered by macrovoids vs. injection rate of non-solvent (mL/min) for same PVDF solution (20%).

이와 같은 결과로부터 비용매 주입속도가 패턴형 중공사막의 단면 구조 형성에 큰 영향을 미치는 것으로 생각되었으며, 비용매 주입속도에 따른 구조 형성 메커니즘을 다음과 같이 해석하였다(Figure 13). 지지체의 수로를 통하여 비용매를 느리게 주입한 경우, 비용매는 용액이 채워진 전 영역에 효과적으로 침투되지 못하고, 주로 지지체 주위에 머무르게 된다. 그러므로 고분자 용액과 비용매는 대부분 지지체 주위에서 만나고, 이 곳에서 비용매 상전이가 유도되어 고분자가 고형화 된다. 따라서 지지체 주위에 두꺼운 고분자 층이 형성되며, 이 고분자 층 바깥은 채워질 수 있는 고분자 량이 부족하기 때문에 거대한 거대기공이 형성되는 것을 확인하였다(Figure 13-(a)). 반면, 비용매를 빠르게 주입한 경우에는 비용매가 용액방향으로 큰 압력을 받기 때문에 용액이 채워진 전 영역에 효과적으로 침투될 수 있다. 그러므로 고분자 용액과 비용매는 용액이 채워진 전체 영역에서 만나서 비용매 상전이를 유도하고 고분자를 고형화 시키기 때문에, 고분자뿐만 아니라 거대기공들 또한 중공사막 단면에 전체적으로 분포하는 것을 확인할 수 있었다(Figure 13-(b)). 이와 같은 결과로부터, 비용매 주입속도를 빠르게 하여 제조된 패턴형 중공사막은 주입속도를 느리게 하여 제조된 패턴형 중공사막보다 기계적 강도가 더 클 것으로 예상된다.

한편 중공사막의 단면에서 거대기공이 차지하는 면적이 속도에 관계없이 비슷한 값을 갖는 것은, 다시 말하면 고분자가 차지하는 면적이 비슷한 것이라고 말할 수 있다. 이것은 본 파트에서 PVDF 용액의 농도를 20%로 고정하고, 비용매 주입속도만 변경하여 패턴형 중공사막을 제조하였기 때문에, 고분자와 거대기공의 분포 형태는 다르지만, 고분자가 차지하는 면적은 같았다고 예상할 수 있다.

(a)

(b)

Figure 13. Schematic diagrams of structure formation mechanism and cross sectional images of patterned hollow fiber membranes result from injection rate ; (a) 5 mL/min, (b) 40 mL/min.

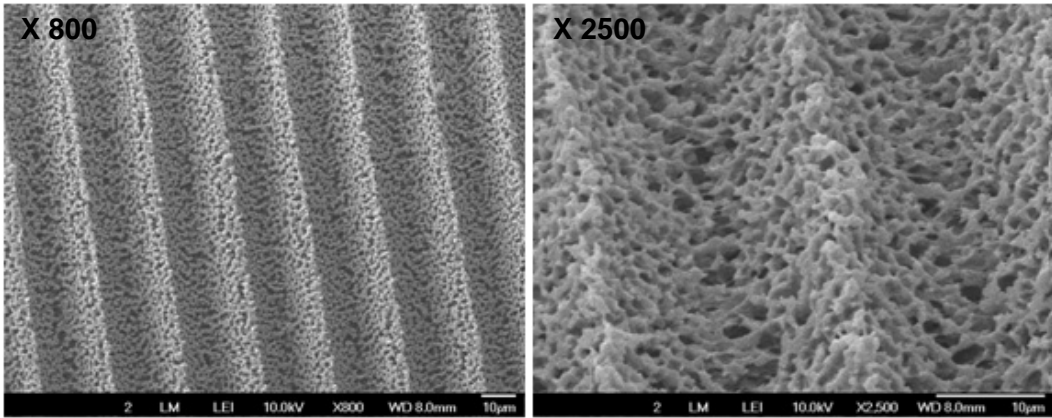
4.1.2.2. 표면 구조의 변화

Figure 14 는 20% PVDF 용액을 이용하여 패턴형 PVDF 중공사막을 제조하였을 때, 다양한 속도로 비용매를 주입함에 따라 중공사막의 표면에서 나타나는 구조의 변화를 보여주며, 각각의 경우에 표면에 형성된 패턴의 충실도(fidelity)값을 함께 나타내었다. Figure 14 에서 비용매의 주입속도가 빠른(40mL/min) 조건에서 제조된 패턴형 PVDF 중공사막의 표면에서는 bicontinuous 구조를 갖으며, 높은 충실도(0.913)를 갖는 패턴이 형성된 것을 관찰할 수 있고, 반면에 비용매의 주입속도가 느린(5mL/min) 조건에서 제조된 패턴형 PVDF 중공사막의 표면에서는 bicontinuous & cellular 구조의 갖으며 낮은 충실도(0.682)를 갖는 패턴이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 결과를 통하여, 패턴형 중공사막의 제조에 있어서 비용매의 주입속도가 중공사막의 표면 구조와 패턴의 충실도에 큰 영향을 미치는 요인일 것이라는 것을 예상할 수 있다. 이러한 실험 결과는 다음과 같은 연구로부터 해석할 수 있을 것 같다.

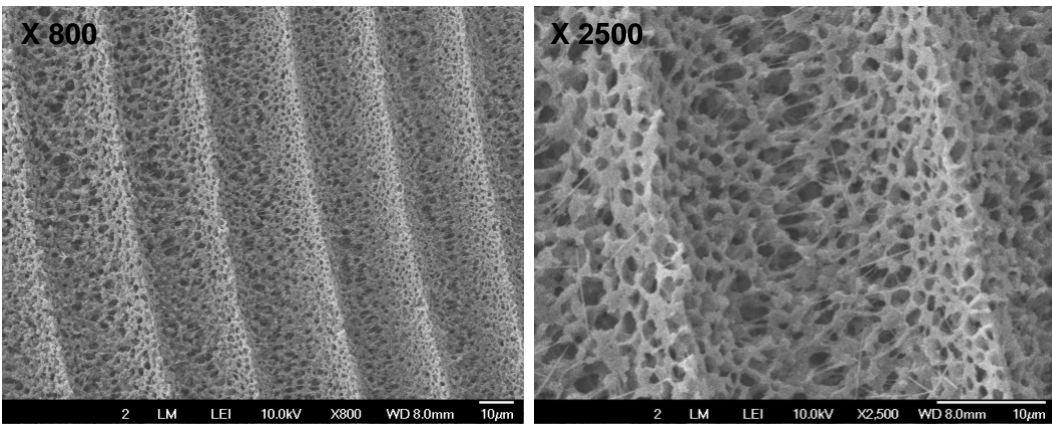
원하는 형상의 패턴이나 구조물을 특정 물질이나 기판 위에 형성하는 기술인 리소그래피의 종류 중, 비 전통적인 방법인 모세관력 리소그래피(capillary force lithography, CFL)는 액체가 모세관을 적실 때 나타나는 모세관 현상을 이용하여 패턴을 형성하는 기술이다. 이러한 모세관력 리소그래피 중에서도 압력을 필요로 하는 공정인 압력 원조 모세관력 리소그래피(pressure assisted capillary force lithography, PACFL)는 약간의 압력(2~3 bar)을 가하여 주형(mold)과 고분자층 간의 일정한 접촉을 유도하며, 그로 인하여 주형에는 전체적으로 일정한 모세관 현상이 작용할 수 있으므로 패턴의 충실도가 높아진다는 장점을

지닌다(Yoon, Choi et al. 2010). 이 연구에서 보고된 것과 같이, 공정에 가해진 압력에 의하여 패턴의 충실도가 증가한다는 결과를 고려하였을 때, 본 연구에서 비용매 주입속도의 증가로 인하여 패턴의 충실도가 증가하는 것은 타당하게 생각된다.

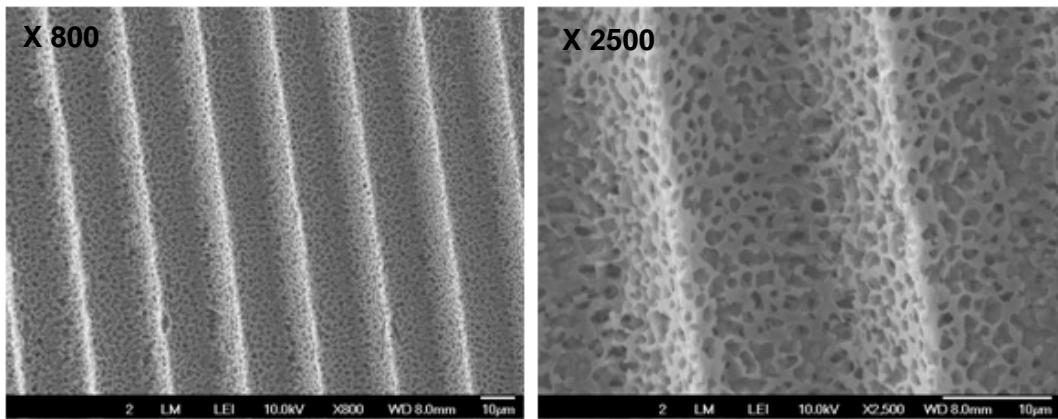
실험 방법 파트에서 설명한 것과 같이, 본 연구의 패턴형 중공사막의 제조 공정에는 지지체의 수로에 비용매를 주입하기 전에 집게로 지지체의 한 쪽 끝을 물어주어 수로를 단절하는 과정이 있다(Figure 5-(4)). 이 과정으로 인하여 지지체의 수로에 주입되는 비용매는 고분자 용액에 압력으로 작용하게 되며, 따라서 비용매의 주입 속도가 빠를수록 고분자 용액에 작용하는 압력도 또한 커지게 된다. Figure 13-(a)에 나타낸 바와 같이 비용매가 비교적 느리게 주입된 경우(5, 20 mL/min)에는 고분자 용액이 패턴 방향으로 충분한 힘을 받지 못하여 비교적 충실도가 낮은(0.682, 0.731) 패턴이 형성되었고, Figure 13-(b)에 나타낸 바와 같이 비용매가 빠르게 주입된(40mL/min) 경우에는 고분자 용액이 패턴 방향으로 충분한 힘을 받으며 상전이 과정을 거치기 때문에 충실도가 높은(0.913) 패턴이 형성된 것으로 생각 할 수 있다.



(a) 5 mL/min (fidelity : 0.682)



(b) 20 mL/min (fidelity : 0.731)



(c) 40 mL/min (fidelity : 0.913)

Figure 14. Surface-section images of patterned hollow fiber membranes prepared with 20% PVDF solution using injection rates of (a) 5 mL/min, (b) 20 mL/min and (c) 40 mL/min.

4.1.3. 다양한 패턴형 증공사막의 제조

앞서, 프리즘 패턴을 이용하여 고분자 용액의 농도와 비용매의 주입속도에 따른 패턴형 증공사막의 구조 변화를 관찰하였다. 고분자 용액의 농도가 낮을 경우(10%)에 패턴형 증공사막은 낮은 패턴 충실도를 갖고, 거대기공이 크게 형성된다는 약점이 있었으며, 농도가 높을 경우(25%)에는 거대기공의 비율은 감소하지만 활성층(skin layer)의 두께가 두꺼워져서 투과유속의 감소가 뒤따를 것이라 예상된다. 한편, 비용매의 주입속도는 빠를수록(40mL/min) 패턴의 충실도가 높고, 증공사막 단면에 전반적으로 균일하게 거대기공이 형성되지만, 주입속도가 느릴수록(5mL/min) 패턴의 충실도가 낮고, 지지체 주변에 두꺼운 고분자 층이 형성됨과 동시에 고분자 층 바깥층에 거대한 거대기공이 형성되며 얇은 활성층(skin layer)을 갖는 증공사막이 제조되므로 기계적 강도가 낮을 것이라 예상된다. 이와 같은 결과를 기반으로 하여, 설정한 실험 변수들 가운데 가장 적합한 분리막의 특성을 보이는 조건인 20%의 PVDF 용액과 40mL/min 으로 비용매를 주입하여 프리즘 패턴 이외에 피라미드와 엠보싱 패턴형 증공사막을 제조할 수 있음을 확인하였다. 또한 이후의 증공사막 성능평가에서 대조군으로 사용하기 위하여, 같은 조건으로 패턴이 없는(non-patterned) 증공사막을 제조하였다. 네 가지 종류의 증공사막이 나타내는 표면과 단면의 구조를 Figure 15 과 Figure 16 에 나타내었다.

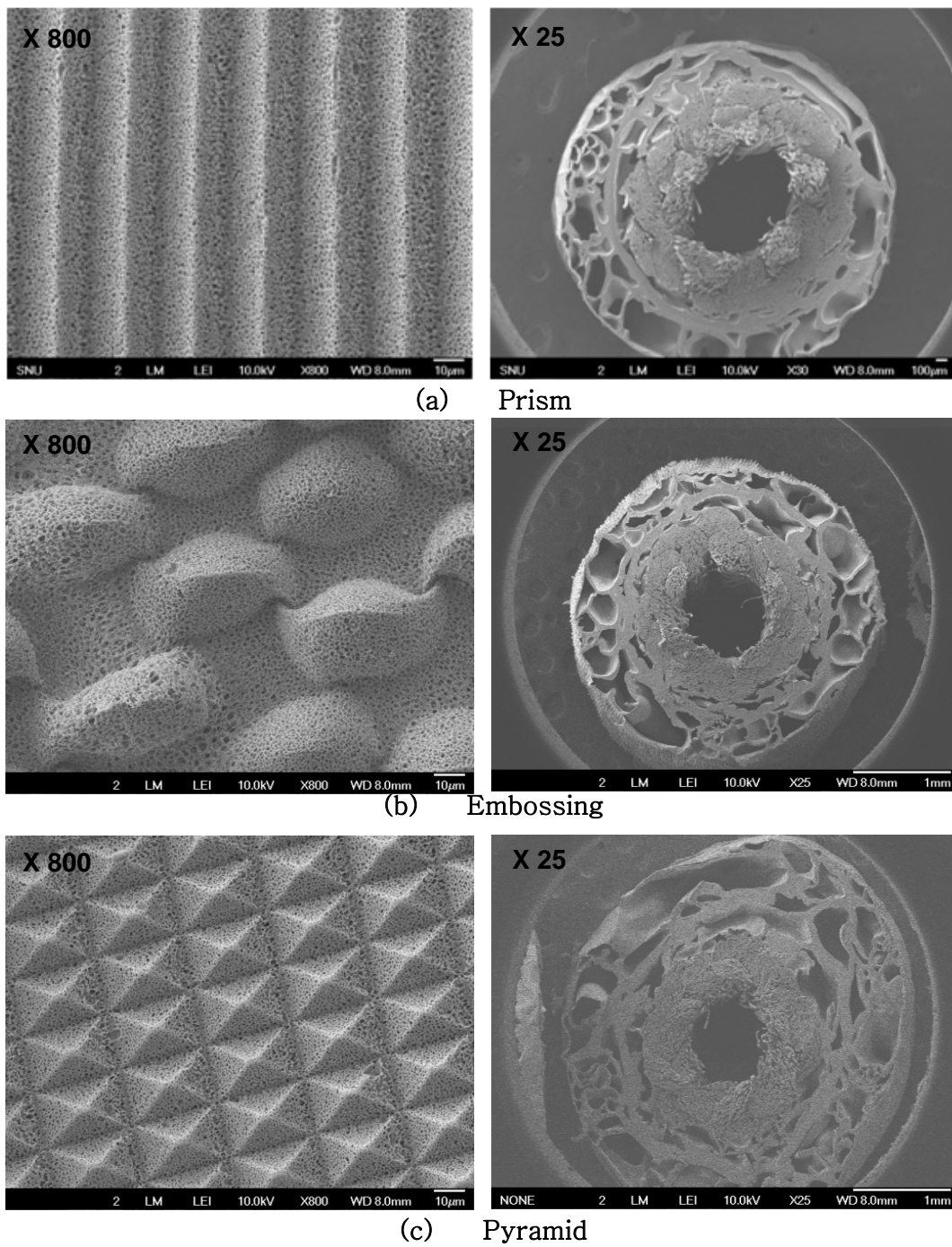
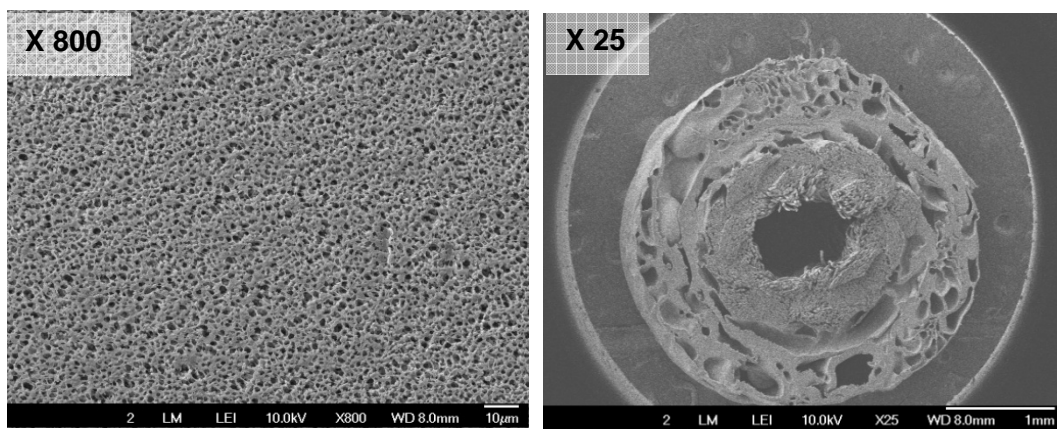


Figure 15. Surface and cross-section images of prism, pyramid, embossing patterned hollow fiber membranes.



(a) Non-pattern

Figure 16. Surface and cross-section images of the non-patterned hollow fiber membrane.

4.2. 패턴형 PVDF 중공사막의 기공 크기 분포

앞서 제조된 세 가지 종류의 패턴형 중공사막(Figure 15)과 패턴이 없는(non-pattern) 중공사막(Figure 16)이 갖는 기공 크기 분포를 측정하고 서로 비교하여 Figure 18 에 도시하였다. 전자주사현미경으로 패턴형 중공사막과 패턴이 없는 중공사막의 기공 크기를 관찰한 결과 Figure 17 에서 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 기공을 갖는 것을 확인하였기 때문에, mercury porosimetry 의 전체 분석 결과로부터 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 값만 취하여 도시하였다. Figure 18 에서 보듯이 네 종류의 중공사막은 $0.2\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 사이의 비슷한 기공 크기 분포를 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 패턴의 도입으로 인한 중공사막의 기공 크기의 변화는 거의 없었음을 확인 할 수 있었다.

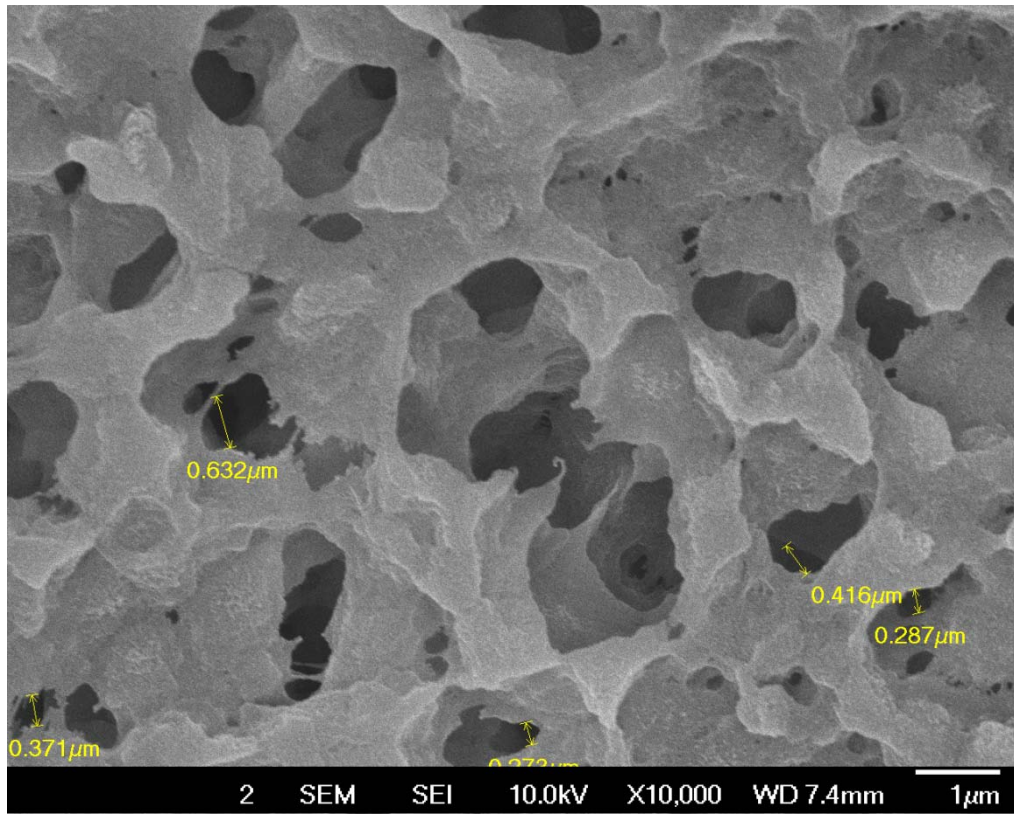


Figure 17. Surface-section SEM image of embossing patterned hollow fiber membrane.

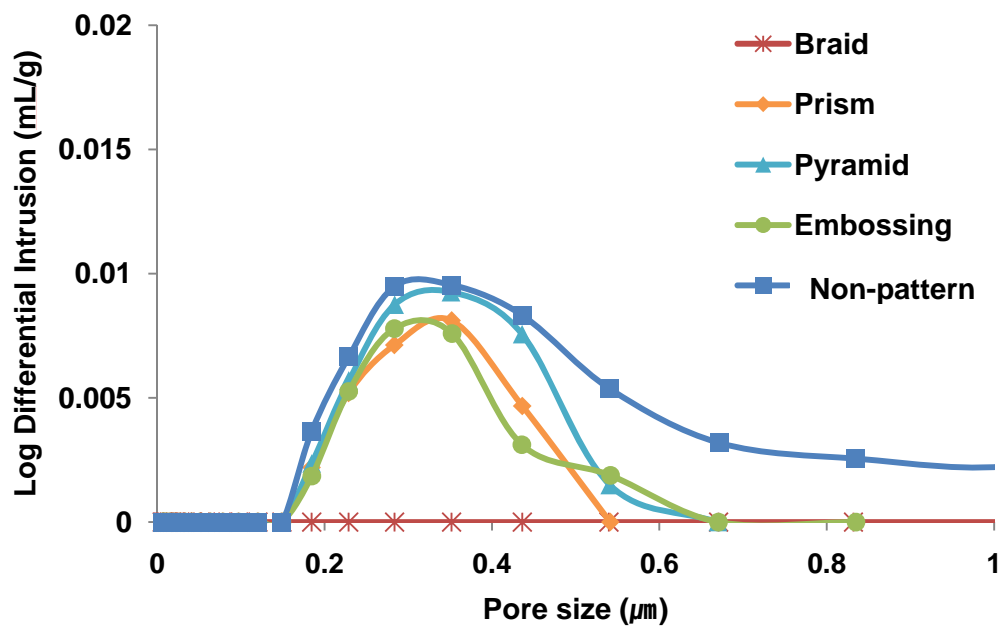


Figure 18. The pore size distributions of three kinds of patterned and flat hollow fiber membranes.

4.3. 패턴형 PVDF 중공사막의 순수 투과 유속

분리막 자체의 고유한 특성을 나타내는 순수 투과 유속(pure water flux)를 25℃에서 압력의 변화에 따라 살펴보았다. 프리즘, 피라미드, 엠보싱 패턴형 중공사막과 패턴이 없는(non-pattern) 중공사막의 순수 투과 유속을 측정하고 서로 비교하여 패턴형 중공사막의 막면적 증가 효과를 확인할 수 있었다(Figure 19). 순수한 물에 의해서는 분리막의 오염이나 농도분극 현상이 없으므로 막투과 압력에 대해 네 종류의 분리막의 순수 투과 유속은 모두 선형적인 관계를 보이고 있다. 패턴이 없는(non-pattern) 중공사막은 50 kPa 에서 약 611 L/m²/h 이지만, 세가지 패턴형 중공사막에서는 평균적으로 약 776 L/m²/h 로 측정되어 패턴이 없는 중공사막의 투과 유속 보다 약 1.27 배 높은 값을 갖는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 패턴형 PVDF 중공사막은 표면에 형성된 패턴으로 인하여 패턴이 없는(non-pattern) 중공사막보다 실제 막면적이 증가하였기 때문으로 예상된다. 패턴형 PVDF 중공사막의 증가한 막면적은 거칠기 계수(roughness factor)와 직접적으로 관계가 있다. 패턴형 중공사막의 거칠기 계수는 실제 면적과 투영 면적의 비로 정의되며, 프리즘, 피라미드, 엠보싱 패턴형 중공사막의 거칠기 계수는 각각 1.23, 1.23, 1.15 로 계산된다. 즉, 패턴의 도입으로 패턴형 중공사막의 막면적은 각각 23%, 23%, 15% 가 증가하였고, 따라서 동일한 압력에서 투과될 수 있는 증류수의 부피가 더 증가하였기 때문에 순수 투과 유속이 증가한 것으로 판단된다.

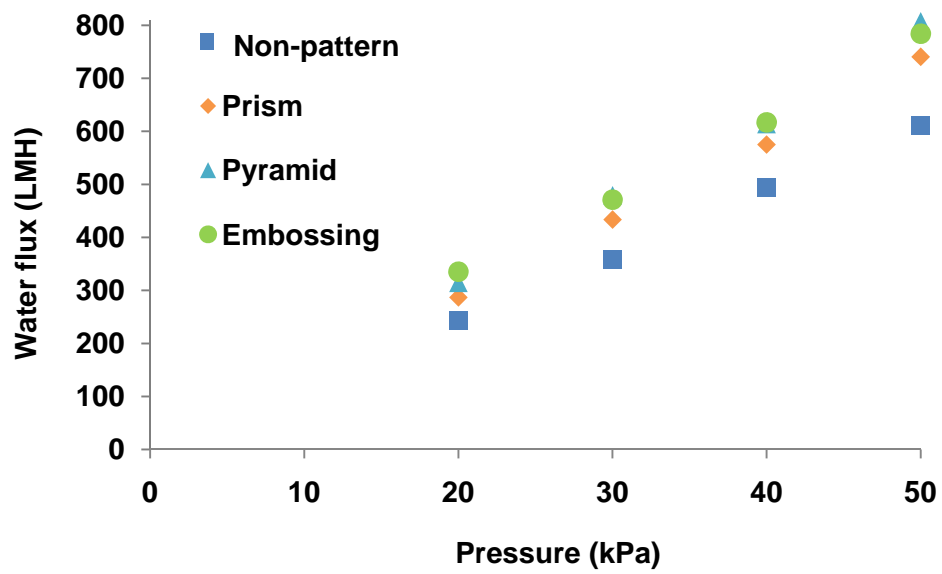


Figure 19. The pure water fluxes of three kinds of patterned and flat hollow fiber membranes.

4.4. 패턴형 PVDF 증공사막의 미생물 부착 억제 효과

패턴형 PVDF 증공사막의 막 오염 억제효과를 확인하기 위해서 세 종류의 패턴형 PVDF 증공사막과 패턴이 없는(non-pattern)PVDF 증공사막을 모듈화 하여 분리막 생물반응기에 침지시켜 운전하여 막간차압 변화를 관찰하였다(Figure 20).

동일한 펌프 유량(0.041 mL/min)으로 운전하였을 때, 패턴의 종류에 상관없이 세 가지 패턴형 PVDF 증공사막은 막간 차압이 증가하는 경향이 패턴이 없는 분리막 보다 지연되는 것을 Figure 20로부터 확인할 수 있었다. 패턴형 PVDF 증공사막들의 막간 차압이 30kPa 에 도달하기까지는 약 27.1 시간이 걸렸으나, 패턴이 없는 분리막의 막간 차압이 30kPa 에 도달하기까지는 약 7.2 시간이 걸린 것으로부터 패턴형 증공사막에서 약 3.8 배의 막 오염 지연효과가 있었음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 크게 두 가지 효과에서 비롯된 것으로 예상된다. 1) 동일한 펌프 유량으로 운전하였지만, 패턴형 PVDF 증공사막은 표면에 형성된 패턴으로 인해 표면적이 증가하였기 때문에 실제로 분리막이 운전된 플럭스는 더 낮을 것이다. 따라서 상대적으로 높은 플럭스로 운전되는 패턴이 없는 증공사막에서 더 빠른 막 오염 현상이 관찰되었을 것이다. 2) 패턴형 PVDF 증공사막의 표면에 형성된 패턴이 활성슬러지에 존재하는 오염 물질 및 미생물이 분리막 표면에 부착하는 것을 방해하고 또한 이미 형성된 미생물들의 탈리(sloughing)를 유도할 수 있었기 때문에 패턴형 PVDF 증공사막 표면에서의 막오염이 더 지연되었을 것으로 추측된다.

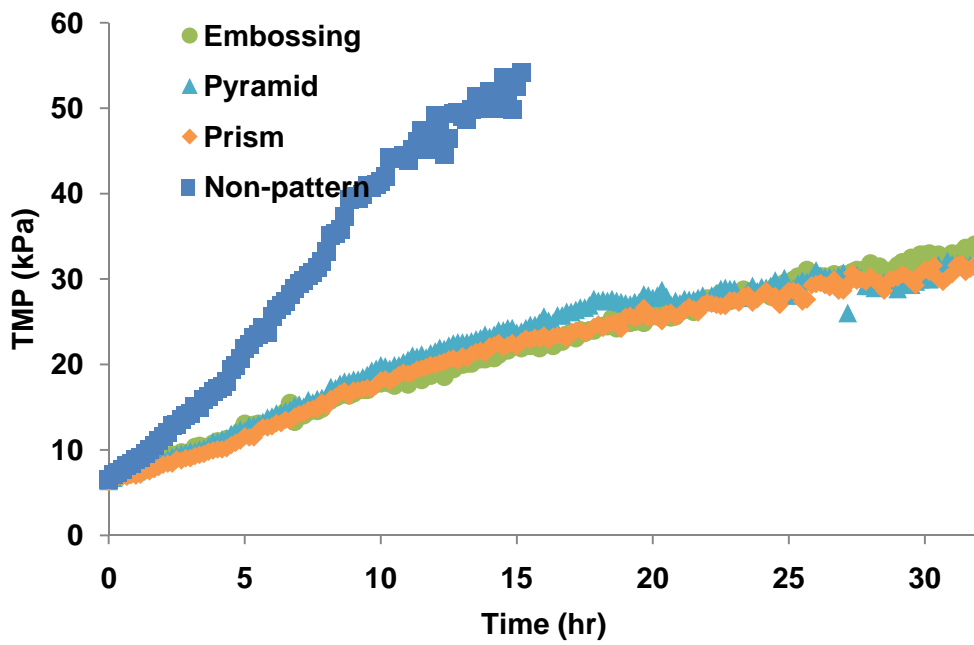


Figure 20. The TMP profiles of three kinds of patterned and flat hollow fiber membranes.

V. 결 론

1. 중공사막을 이용한 분리막 생물반응기 공정에 있어서 분리막의 투수도 향상과 막 오염의 효과적인 방지는 개선되어야 할 중요한 사항으로 고려되고 있다. 그에 따라 본 연구에서는 중공사막의 표면에 패턴을 도입한 패턴형 PVDF 중공사막을 제조하여 패턴이 없는 중공사막에 비해 높은 투수도와 막 오염 방지 효과를 가지는 분리막을 제조하고자 하였다.
2. 패턴형 PVDF 중공사막은 기존의 비용매유도 상전이 방법과 패터닝 방법을 조합하여 개발하였다. 그 결과, 분리막 표면에 프리즘, 피라미드, 엠보싱 패턴이 도입된 패턴형 PVDF 중공사막을 제조할 수 있었다. 패턴형 PVDF 중공사막의 제조 공정에 있어서, PVDF 용액의 농도와 비용매의 주입속도가 패턴형 중공사막의 표면 및 단면 구조의 형성에 영향을 미치는 변수임을 확인하였다.
3. 패턴형 PVDF 중공사막과 패턴이 없는 PVDF 중공사막은 유사한 기공 크기 분포를 나타냈으나, 순수 투과 유속은 패턴형 PVDF 중공사막에서 약 27% 높은 값을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터, 패턴형 PVDF 중공사막의 비표면적 증가 효과를 확인할 수 있었다. 또한 패턴형 PVDF 중공사막과 패턴이 없는 PVDF 중공사막을 분리막 생물반응기에 침지시켜 운전한 결과, 패턴형 PVDF 중공사막이 막 오염 현상을 지연시키는 것에 효과가 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

Bao, L. R., X. Cheng, X. D. Huang, L. J. Guo, S. W. Pang and A. F. Yee (2002). "Nanoimprinting over topography and multilayer three-dimensional printing." Journal of Vacuum Science & Technology B 20(6): 2881-2886.

Bird, R. B. (1988). "Citation Classic - Dynamics of Polymeric Liquids, Vol 1, Fluid-Mechanics, Vol 2, Kinetic-Theory." Current Contents/Physical Chemical & Earth Sciences(34): 18-18.

Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot (1979). "Role of Transport Phenomena in Chemical-Engineering Teaching and Research - Past, Present, and Future." Abstracts of Papers of the American Chemical Society(Apr): 35-&.

Chang, I. S., P. Le Clech, B. Jefferson and S. Judd (2002). "Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment." Journal of Environmental Engineering-Asce 128(11): 1018-1029.

Cheng, X. and L. J. Guo (2004). "One-step lithography for various size patterns with a hybrid mask-mold." Microelectronic Engineering 71(3-4): 288-293.

Chou, S. Y., P. R. Krauss and P. J. Renstrom (1995). "Imprint of Sub-25 Nm Vias and Trenches in Polymers." Applied Physics Letters 67(21): 3114-3116.

Chou, S. Y., P. R. Krauss and P. J. Renstrom (1996). "Imprint lithography with 25-nanometer resolution." Science 272(5258): 85-87.

Choudhary, S. and C. Schmidt-Dannert (2010). "Applications of quorum sensing in biotechnology." Applied Microbiology and Biotechnology 86(5): 1267-1279.

Chung, T. S., J. J. Qin and J. Gu (2000). "Effect of shear rate within the spinneret on morphology, separation performance and mechanical properties of ultrafiltration

polyethersulfone hollow fiber membranes." Chemical Engineering Science 55(6): 1077-1091.

Culfaz, P. Z., E. Rolevink, C. van Rijn, R. G. H. Lammertink and M. Wessling (2010). "Microstructured hollow fibers for ultrafiltration." Journal of Membrane Science 347(1-2): 32-41.

Deshmukh, S. P. and K. Li (1998). "Effect of ethanol composition in water coagulation bath on morphology of PVDF hollow fibre membranes." Journal of Membrane Science 150(1): 75-85.

Fan, X. J., V. Urbain, Y. Qian, J. Manem, W. J. Ng and S. L. Ong (2000). "Nitrification in a membrane bioreactor (MBR) for wastewater treatment." Water Science and Technology 42(3-4): 289-294.

Guo, L. J. (2004). "Recent progress in nanoimprint technology and its applications." Journal of Physics D-Applied Physics 37(11): R123-R141.

Hong, S. P., T. H. Bae, T. M. Tak, S. Hong and A. Randall (2002). "Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactors." Desalination 143(3): 219-228.

Kato, K., E. Uchida, E. T. Kang, Y. Uyama and Y. Ikada (2003). "Polymer surface with graft chains." Progress in Polymer Science 28(2): 209-259.

Khang, D. Y. and H. H. Lee (2000). "Room-temperature imprint lithography by solvent vapor treatment." Applied Physics Letters 76(7): 870-872.

Khang, D. Y., H. Yoon and H. H. Lee (2001). "Room-temperature imprint lithography." Advanced Materials 13(10): 749-752.

Khayet, M., C. Y. Feng, K. C. Khulbe and T. Matsuura (2002). "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration."

Polymer 43(14): 3879-3890.

Kim, E., Y. N. Xia, X. M. Zhao and G. M. Whitesides (1997). "Solvent-assisted microcontact molding: A convenient method for fabricating three-dimensional structures on surfaces of polymers." Advanced Materials 9(8): 651-654.

Kim, J. H., D. C. Choi, K. M. Yeon, S. R. Kim and C. H. Lee (2011). "Enzyme-Immobilized Nanofiltration Membrane To Mitigate Biofouling Based on Quorum Quenching." Environmental Science & Technology 45(4): 1601-1607.

Lin, Y. H. (2003). Polymer viscoelasticity : basics, molecular theories, and experiments. Singapore ; River Edge, NJ, World Scientific.

Liu, F., N. A. Hashim, Y. T. Liu, M. R. M. Abed and K. Li (2011). "Progress in the production and modification of PVDF membranes." Journal of Membrane Science 375(1-2): 1-27.

Madou, M. J. (2002). Fundamentals of microfabrication : the science of miniaturization. Boca Raton, CRC Press.

Matsuyama, H., H. Okafuji, T. Maki, M. Teramoto and N. Kubota (2003). "Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation." Journal of Membrane Science 223(1-2): 119-126.

Matsuyama, H., M. Yuasa, Y. Kitamura, M. Teramoto and D. R. Lloyd (2000). "Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation." Journal of Membrane Science 179(1-2): 91-100.

Ognier, S., C. Wisniewski and A. Grasmick (2002). "Influence of macromolecule adsorption during filtration of a membrane bioreactor mixed liquor suspension." Journal of Membrane Science 209(1): 27-37.

Oh, H. S., K. M. Yeon, C. S. Yang, S. R. Kim, C. H. Lee, S. Y. Park, J. Y. Han and J. K.

Lee (2012). "Control of Membrane Biofouling in MBR for Wastewater Treatment by Quorum Quenching Bacteria Encapsulated in Microporous Membrane." Environmental Science & Technology 46(9): 4877-4884.

Peng, N., T. S. Chung and K. Y. Wang (2008). "Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fiber membranes." Journal of Membrane Science 318(1-2): 363-372.

Peters, A. M., R. G. H. Lammertink and M. Wessling (2008). "Comparing flat and micro-patterned surfaces: Gas permeation and tensile stress measurements." Journal of Membrane Science 320(1-2): 173-178.

Rajabzadeh, S., T. Maruyama, T. Sotani and H. Matsuyama (2008). "Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method." Separation and Purification Technology 63(2): 415-423.

Reuvers, A. J. and C. A. Smolders (1987). "Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation .2. The Mechanism of Formation of Membranes Prepared from the System Cellulose-Acetate Acetone Water." Journal of Membrane Science 34(1): 67-86.

Stephenson, T. (2000). Membrane bioreactors for wastewater treatment. London, UK, IWA Pub.

Strathmann, H. (2011). Introduction to Membrane Science and Technology, Wiley-VCH.

Suh, K. Y., Y. S. Kim and H. H. Lee (2001). "Capillary force lithography." Advanced Materials 13(18): 1386-1389.

Tardieu, E., A. Grasmick, V. Geaugey and J. Manem (1998). "Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment." Journal of Membrane Science 147(1): 1-12.

vandeWitte, P., P. J. Dijkstra, J. W. A. vandenBerg and J. Feijen (1996). "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation." Journal of Membrane Science 117(1-2): 1-31.

Vogelaar, L., J. N. Barsema, C. J. M. van Rijn, W. Nijdam and M. Wessling (2003). "Phase separation micromolding - PS mu M." Advanced Materials 15(16): 1385-+.

Wang, D. L., K. Li and W. K. Teo (1999). "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes." Journal of Membrane Science 163(2): 211-220.

Wisniewski, C. and A. Grasmick (1998). "Flee size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling." Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 138(2-3): 403-411.

Won, Y. J., J. Lee, D. C. Choi, H. R. Chae, I. Kim, C. H. Lee and I. C. Kim (2012). "Preparation and application of patterned membranes for wastewater treatment." Environ Sci Technol 46(20): 11021-11027.

Yeon, K. M., W. S. Cheong, H. S. Oh, W. N. Lee, B. K. Hwang, C. H. Lee, H. Beyenal and Z. Lewandowski (2009). "Quorum Sensing: A New Biofouling Control Paradigm in a Membrane Bioreactor for Advanced Wastewater Treatment." Environmental Science & Technology 43(2): 380-385.

Yeon, K. M., C. H. Lee and J. Kim (2009). "Magnetic Enzyme Carrier for Effective Biofouling Control in the Membrane Bioreactor Based on Enzymatic Quorum Quenching." Environmental Science & Technology 43(19): 7403-7409.

Yoon, H., M. K. Choi, K. Y. Suh and K. Char (2010). "Self-modulating polymer resist patterns in pressure-assisted capillary force lithography." Journal of Colloid and Interface Science 346(2): 476-482.

Abstract

Various researches on membrane water treatment technologies have been carried out due to their higher-quality effluent yield. Notwithstanding this advantage, application of the water treatment process using commercialized hollow fiber membranes is still constrained by membrane fouling. Membrane fouling leads to permeate flux decline, making more frequent membrane cleaning and replacement necessary which then increases operating costs. In this study, we prepared the patterned PVDF hollow fiber membranes and their flux and anti-fouling performance are analyzed. Patterned hollow fiber membranes not only enhance the permeate flux due to their larger membrane surface area than conventional hollow fiber membrane, but also inhibit the deposition of microbial cells on the membrane surface.

Patterned hollow fiber membranes were prepared from master pattern molds fabricated by lithography. Three kinds of master mold pattern, prism, pyramid and embossing, were applied to prepare patterned hollow fiber membranes and their fabrication process is described as the following. First, the master pattern was replicated with polydimethylsiloxane (PDMS). This patterned PDMS replica mold was rolled up with PET film situated below and was inserted inside a straw. Next, a braid was positioned in the center of the straw. An empty space between the PDMS replica mold and braid was filled with PVDF solution and then a lumen of the braid was clamped to induce more prompt

penetration of non-solvent to the PVDF solution. Water was, then, injected into the lumen of the braid. Finally, the straw and PDMS replica mold was removed from the hollow fiber membrane and coagulation was completed in the water bath overnight.

We investigated the surface and cross-sectional morphologies of the patterned hollow fiber membranes in accordance with two variables: concentration of PVDF solution and injection rate of non-solvent in the fabrication process. Consequently, it was found that uniform macrovoids were formed on the cross-section of the patterned hollow fiber membranes and patterns with high fidelity was formed on the surface-section of the patterned hollow fiber membranes when the concentration of PVDF solution was high and injection rate of non-solvent was fast.

The pore size distribution of the patterned PVDF hollow fiber membranes ranged from 0.2 μm to 0.6 μm . The average of pure water fluxes of the patterned PVDF hollow fiber membranes was 25% higher than that of non-patterned hollow fiber membranes regardless of the pattern type. Finally, comparison of TMP profiles between patterned and non-patterned PVDF hollow fiber membranes showed delayed TMP rise-up in MBR with patterned hollow fiber membrane which indicates that patterns on membrane surface lower biofouling tendency.

Keywords : Pattern, hollow fiber membrane, Polyvinylidene fluoride,
Membrane bioreactor (MBR)

Student number : 2011-21022