

침지형 막분리 활성오니법에 있어서 생물대사성분의 거동

차기철 · 이동열 · 심진기* · 이영무* · 유익근** · 안승호**

연세대학교 환경공학과
*한양대학교 응용화학공학과
**SK건설(주) 연구소

(2000년 2월 2일 접수, 2000년 3월 8일 채택)

Behavior of Soluble Microbial Products in a Submerged Membrane Separation Activated Sludge Process

Gi-Cheol Cha · Dong-Yeol Lee · Jin-Kie Shim* · Yong-Moo Lee* ·
Ik-Keun Yoo** · Seung-Ho Ann**

Department of Environmental Engineering, Yonsei University
**School of Chemical Engineering, Hanyang University*
***R & D Center, SK Engineering & Construction Ltd.*

ABSTRACT

A laboratory-scale experiment was conducted to investigate the effect of soluble microbial products(SMP) on permeate flux in the submerged membrane separation activated sludge process. Continuous and batch filtration test were operated to understand mechanism of relationship between membrane fouling and SMP. Synthetic wastewater(phenol) was used as a carbon source. Hydraulic retention time(HRT) and mixed-liquor volatile suspended solids(MLVSS) of the reactor were kept at 12 hours and 9,000mg VSS/L, respectively.

Batch filtration tests (J_{60}/J_0) using the mixed liquor from reactor showed that the increase of accumulated SMP concentration in the reactor caused to the decreasing permeate flux and the increasing of the adhesion matters which form cake and gel layer. The resistance value of cake layer was measured $2.9 \times 10^{10} \sim 4.0 \times 10^{10}$ (1/m), this value showed more significant effect on flux drop than that of among other resistance layers.

Batch phenol-degradation experiment was conducted to observe SMP type expected SMP_{nd} and SMP_e (SMP_e resulted from endogenous cell decomposition), these are

non-biodegradable high molecular weight organic matter and play a significant role in permeate flux drop. Also, SMP concentration was accumulated as increased of HRT against flux drop.

Key Words : Soluble Microbial Products(SMP), Fouling, Permeate Flux, Adhesion Matters, Cake Layer, Gel Layer

요약문

본 연구는 실험실 규모의 침지형 막분리 활성오니법을 이용하여 생물 대사 성분이 막투과 유속에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. SMP와 분리막의 fouling과의 관계를 살펴보기 위해 연속 실험과 회분 실험으로 나누어 운전하였다. 합성 폐수로는 단일 탄소원으로서는 phenol을 사용하였다. 생물 반응조의 체류 시간과 MLSS농도는 각각 12hr과 9,000mgVSS/L로 유지하였다.

연속 장치에 있어서 회분 여과 실험을 통해 SMP농도가 증가할수록 막투과 유속은 감소하였고, cake와 gel층이 형성을 증가시켰다. Cake의 저항은 $2.9 \sim 4.0 \times 10^{10}$ 으로 측정되어 다른 여과 저항보다 막투과 유속의 감소에 중요한 영향을 나타냈다.

회분 폐물 분해 실험에서 SMP종들 중에 SMP_{nd} 와 SMP_o 가 난분해성 고분자 물질로서 막투과 감소에 중요한 역할을 하였다. 또한, SMP농도는 막투과 유속의 감소에 대한 HRT의 증가로서 생물 반응조 내에 축적되었다.

주제어 : 용해성 생물 대사 산물, 파울링, 막투과 유속, 부착물, 케이크층, 젤층

1. 서론

최근 활성오니 공정에 막분리 기술을 도입한 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 하·폐수처리와 분뇨처리 등 실제 처리장에서 실용화가 급속히 이루어지고 있다. 막분리 활성오니 공정은 기존의 활성오니 공정과 비교해서 반응조내의 고농도 미생물 유지와 장치의 소규모화 및 슬러지 체류시간의 극대화가 가능하여 질산화를 유도할 수 있고, 낮은 F/M 비로 잉여슬러지의 발생량을 적게 할 수 있는 장점을 가지고 있다^{1,2)}.

그러나, fouling현상으로 인한 막투과 유속의 감소는 투과 유량을 낮출 뿐 아니라, 체류시간에 변화를 주어 미생물의 세포 성장에 영향을 미치는 것이 알려져 있다³⁾. 이러한 fouling현상을 줄이기 위하여 분리막의 여과 주기 및 폭기량 세기의 변화, 막 세척 방법 및 세척 주기의 변화, 막 모듈의 변형 등 물리적인 변화를 통하여 fouling에 의한 문제 해결에 관한 연구가 진행되어 왔다.

막분리 활성오니법에서 MF분리막을 이용할 경우 막오염은 $5\mu\text{m}$ 이상의 분자량이 큰 경우는 막내의 오염원이 아니며, $0.45\mu\text{m}$ 보다 작은 용융 콜로이드성 물질과 생물 대사 물질과 막면의 부착층 형성에 관여하는 물질들에 의해서 막오염이 일어난다. 이러한 막표면의 부착물에는 수백만 이상의 분자량을 가진 고분자 물질인 polysaccharide와 protein이 있으며, 수천 정도의 분자량을 가진 peptide와 금속이온 등이 있다고 보고⁴⁾되고 있다. 특히, 활성오니 혼합액 중의 용해성 성분이 막 투과 유속의 저하에 중대한 영향을 주며, MLSS농도에 대한 영향은 별로 크지 않다고 보고⁴⁻⁶⁾되고 있다.

용해성 성분은 생물 대사 과정에서 생성된 용해성 생물 대사 성분(Soluble Microbial Product, SMP)으로 humic과 fulvic acid, polysaccharides, proteins, fragments of DNA, antibiotics, steroids, enzymes 등 세포의 대사 과정과 용해로 구성된 여러 가지 형태의 수천 이상의 고분자 유기 화합물로 되어 있다⁷⁾. 활성 슬러지와 생물막 공정 등의 생물

처리 공정에서는 최종 처리수 내의 COD와 TOC를 증가시키는 물질로서 미분해된 유입수, 생물 대사 산물 및 느린 생분해성의 유기물과 난분해성 물질 등이 처리 수질을 악화시켜 이를 개선하기 위한 노력이 진행되어 왔으며⁸⁾, 연구 보고에 의하면 처리수 내의 미분해된 유입수의 잔여 유기물보다는 생분해성을 갖지 않는 성분인 SMP가 최종 처리수 내에 존재하여 처리수의 농도를 증가시키고, flocc형성에 영향을 주어 침전성 불량을 가져오는 것으로 보고되고 있다⁹⁾. 이와 같이, 생물학적 처리 과정에서 전체적인 유기물 농도의 상승은 생물처리 동안에 생성된 용해성 생물 대사 산물(SMP)의 존재에 달려 있다고 할 수 있다.

한편, 막분리 활성오니 공정에서 생성된 생물 대사 성분들 중 막의 분획 분자량 이상의 거대 분자는 막의 차단 효과로 인하여 반응조내에 축적되며, 막면의 부착층 형성에 따른 막의 공경의 감소로 저분자까지 반응조내에 축적하여 미생물의 활성과 미생물의 대사과정에 영향을 주게 된다고 보고하고 있으나¹⁰⁾, 침적형 막분리 활성오니 공정에 있어서 생물 대사 산물의 축적이 막 투과 유속에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 침적형 막분리 활성오니법에 있어서 생물 반응조 혼합액의 SMP축적이 막투과 유속에 미치는 영향에 대해 다음과 같이 검토하였다.

- 1) 연속 처리한 생물 반응조내의 반응조 혼합액의 SMP축적에 따른 막투과 성능을 평가하기 위한 실험
- 2) 체류 시간의 영향에 대한 SMP의 거동 관찰
- 3) 기질 분해후 생성된 SMP종들이 막투과 유속에 미치는 영향에 관한 연구

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 실험 장치의 공정도는 Fig. 1과 같이 유효 용적이 12L인 직사각형 모형의 아크릴로 제작하였으며, 반응조의 온도는 25℃로 유지하였다. 실험에 사용한 기질은 반응조 혼합액의 잔존 기질과 SMP를 구분하기 위해 쉽게 분해되는 저분자량의 유

기물인 phenol을 주성분으로 하는 단일 탄소원을 연속으로 주입하여 배양하였으며, phenol이 반응조내에 1.0mg/L이하로 분해되었을 때부터 운전하였다. Table 1에 실험에 사용한 기질 조성을 나타냈다. 사용된 분리막은 Y사에서 제조한 평막으로 막오염을 최소한으로 줄이기 위해 반응조 하단의 산기관 위에 별도로 제작한 평막 1개의 모듈을 침지하여 운전하였다. Table 2에서 실험에 사용된 분리막 사양을 나타냈다.

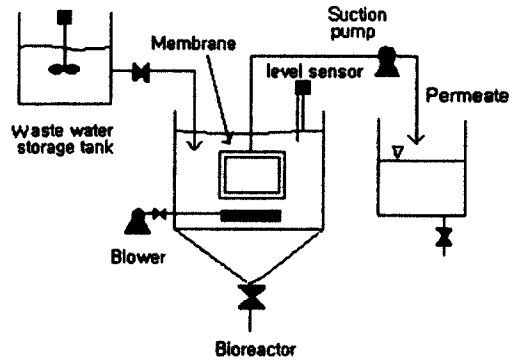


Fig. 1. Schematic diagram of membrane bioreactor for continuous and batch filtration test.

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Item	Concentration(mg/l)
C ₆ H ₅ OH	600
KH ₂ PO ₄	80
NH ₄ Cl	320
MnSO ₄ · 7H ₂ O	9.0
FeCl ₃ · 6H ₂ O	1.0
CaCl ₂ · 2H ₂ O	20
NaHCO ₃	1000

Table 2. Description of membranes

Type	Plate & frame
Material	Polyethylene
Average pore size	0.4μm
Effective area	0.1m ²
Suction pressure	0.5kg/cm ²
External size	240 × 340 × 10mm

2.2. 실험 방법

생물학적 처리 공정 동안에 생성되는 SMP의 거동을 나타내면(Fig. 2), SMP는 기질 대사(substrate metabolism)로부터 형성되는 UAP(utilization-associated product)와 기초 대사(basal metabolism)로부터 생성되는 BAP(biomass-associated product)의 합으로 구성¹²⁾되고, 유입 기질의 분해에 따라 생성되는 SMP_i와 이것의 분해로서 생성되는 생분해성을 갖지 않은 최종 대사성분인 SMP_{nd}, 미생물의 내생 호흡에서 유래하는 생분해성을 갖지 않은 대사성분 SMP_e의 3종류로 분류¹⁰⁾되어 SMP는 생물 처리에 있어서 최종적으로 난분해성 대사 산물이 존재한다고 할 수 있다.

본 연구에서 분리막을 이용시 생물처리 동안에 생성되는 SMP의 거동을 살펴보기 위해 다음과 같이 연속 여과 실험과 회분 여과 실험으로 구성하여 실험

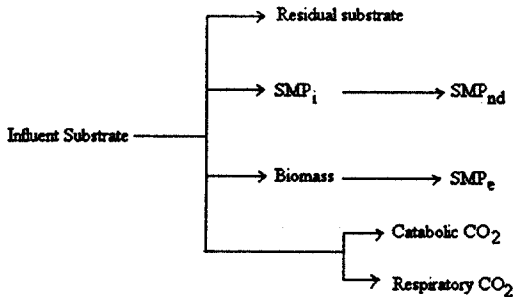


Fig. 2. Formation of organic materials in biological treatment process.

하였다. 연속 여과 실험은 HRT(Hydraulic Retention Time)의 영향에 따른 생물 반응조 내의 SMP의 축적 거동을 살펴보기 위해 두 가지 조건에서 운전하였다. 첫 번째는 분리막의 fouling으로서 생기는 HRT 증가에 따른 생물 반응조 내의 SMP 거동을 검토(I)하였고, 두 번째는 일정한 HRT로 연속 처리하였을 때 생물 반응조 내의 SMP농도 변화를 검토(II)하였다. 이때, HRT를 유지하기 위해 초기 막투과 유속의 10% 감소시 세정을 한 후 다시 운전을 하였다. 또한, 실험 조건(II)에서 반응조 내의 SMP농도에 따른 회분 여과 실험을 실시하여 막투과 성능을 평가하였다. 회분 여과 실험(III)에서는 기질 한번 주입 후 기질의 분해에 따라 생성되는 SMP 생성 물질의 변화에 따른 막투과 성능에 미치는 영향을 검토하였다.

분리막 운전은 조건에 따라서 연속과 간헐 흡입 방식으로 나누어 운전하였다. 연속 여과 실험(I)과 실험(II)에서는 간헐식 흡입하는 방식인 10분 흡입 - 5분 정지 시간으로 운전하였으며, 회분 여과 실험(III)에서는 연속적 흡입하는 방식으로 운전하였다. 실험 조건을 Table 3에 나타냈다.

실험 I과 II의 생물 대사 성분의 정량에 관해서는 반응조내 혼합액이 phenol농도 1.0mg/L 이하로 완전히 분해되었을 때, 그 혼합액의 TOC 농도를 (0.45 μ m의 membrane filter로 여과한 것) SMP 지표로 사용하였다.

Table 3. Condition of continuous(I and II) and batch filtration test experiment(III)

Run	I	II	III
Hydraulic Retention Time(hr)	initial 12	12	.
Aeration Intensity(L/min)	7		
TOC-MLVSS Loading(kgTOC/kgVSS/d)	.	0.1	.
Suction - Idle Time(min)	10-5		continuous
Substrate Concentration(mgTOC/L)	450		1000
MLVSS(mg/L)	9,000		
Reactor Volume(L)	12		
Temperature(°C)	25		

3. 결과 및 고찰

3.1. HRT증가에 따른 생물 반응조 내의 SMP 축적 거동(I)

활성오니공정 운전에 있어서 가장 큰 문제점은 분리막의 fouling일 것이다. 분리막의 fouling은 HRT의 증가를 수반하게 되며, 이에 따라 유입된 유기 물질은 HRT의 증가로서 재분해할 기회를 갖게 되어 느린 생물 분해성 물질도 분해가 가능하지만, 생물 대사 성분은 분리막의 차단 효과로 인하여 반응조 혼합액의 TOC농도에 변화와 막투과 성능에 영향을 주게 된다.

Fig. 3에 반응조 혼합액의 SMP 축적과 막투과 성능(flux)의 변화를 나타내었고, Fig. 4에 체류시간에 대한 SMP농도의 변화를 나타냈다. 운전 개시 후 반응 혼합액의 SMP농도는 반응조내에 서서히 축적하여 약 60일간 운전에서 초기 SMP농도는 16.5mg TOC/L에서 운전 말기에는 약 66mgTOC/L까지 축적하였다. 한편, 막투과 유속은 16일째까지 비교적 안정된 투과 플럭스인 10~9.3LMH를 유지하였으나, 15일 이후에 급격히 감소하여 운전 말기에는 초기 투과 유속의 62%가 감소된 3.2LMH까지 저하되었다. 운전 초기에 SMP는 분리막의 유효 공경을 낮추는 역할을 하면서 fouling을 일으켜 막투과 유속이 감소함에 따라 HRT를 증가시켰다. Fouling에 따른 HRT의 증가는 유입 유기물에 대해 분해할 수 있는 시간을 증가시켜 반응조 혼합액의 TOC농도는 보통의 생물 처리 상황에서 낮을 것이라고 예상되지만, 생물 대사 성분(TOC)의 농도 증가는 현저하게 증가되는 것으로 관찰되었다. 즉, SMP는 HRT가 증가할수록 또한 fouling에 의한 분리막의 분획 분자량의 크기가 감소할수록 반응조내에 축적 농도가 증가하였는데, 초기 HRT 12hr의 SMP농도는 16.7mg TOC/L에서 점차 증가하여 HRT가 두배로 증가한 40일 이후 시점에서 SMP농도는 약 3배가 증가한 50mgTOC/L를 나타냈다. 여기서, SMP 축적 농도는 막면의 부착물 형성에 따른 분리막의 분획 분자량의 감소로 인하여 크게 증가하였는데, 이것은 저분자량의 기초 생물 대사 산물 BAP¹³⁾까지 반응조 내에 축적하여 SMP가 상승하는 주요한 원인이 되는 것으로

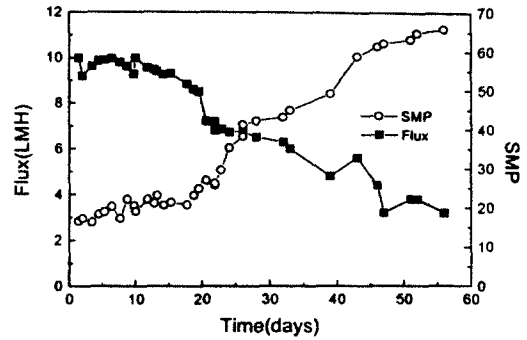


Fig. 3. Time course of flux and SMP(TOC) in continuous filtration test (I).

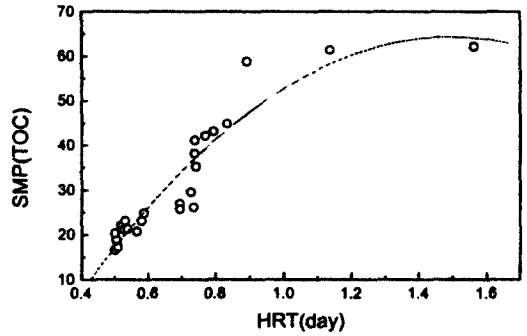


Fig. 4. Relationship between HRT and SMP (TOC) in continuous filtration test (I).

로 추측할 수 있다.

3.2. 일정한 HRT에 따른 반응조 혼합액의 SMP 축적 농도 및 구성 성분의 축적 거동(II)

Fig. 5에 연속 처리 실험중 반응조 혼합액과 투과수의 phenol 농도를 나타냈다. 반응조 혼합액의 phenol 농도는 0.3mg/L이하였으며, 투과수에는 검출되지 않아 phenol이 TOC농도 상승에 영향을 주지 않는다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 6과 7에 일정한 막투과 유속에 있어서 연속 처리 기간 중 반응조내의 SMP 축적과 막투과 유속과의 시간적 변화를 나타냈다. 막투과 유속은 약 10LMH에서 유지시켜 주었으며, 비교적 안정된 HRT를 나타냈다. 흡입 압력은 운전 초기에 약 10mmHg의 낮은 압력을 나타내었고, 이후에 서서

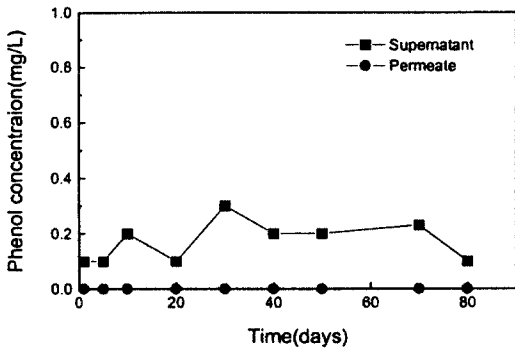


Fig. 5. Change of phenol concentration in continuous filtration test(II).

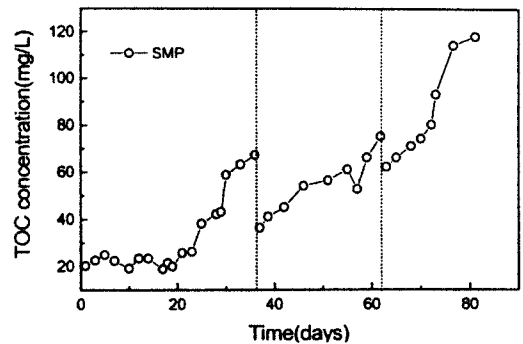


Fig. 7. Time course of TOC(SMP) concentration in continuous filtration test(II).

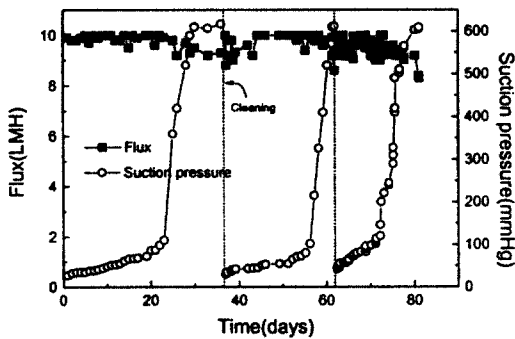


Fig. 6. Time course of flux and suction pressure in continuous filtration test(II).

히 증가하여 100mmHg을 나타냈다. 그러나, 세정후 운전한 각각의 단계에서 흡입 압력은 100mmHg 이후에 급격히 증가하여 약 610mmHg에서 유지하는 경향을 나타냈다.

Fig. 7에서 반응조내의 SMP농도는 운전 초기부터 19일까지 거의 일정한 값인 20mgTOC/L에서 점차 증가하여 36일째에는 측정 농도는 67.2mgTOC/L가 되었고, 운전 말기인 81일째에는 반응조내의 SMP농도는 118mgTOC/L가 되었다. 따라서, SMP의 측정 농도는 운전 초기 약 20mgTOC에서 운전 말기인 36일째에는 67mgTOC/L의 측정 농도를 나타내며 약 36일 동안 운전되었고, 세정후 37일경부터 62일까지 26일간 운전에서 SMP의 측정 농도는 36.3~75mgTOC/L, 운전 경과 63일부터 81일까지 SMP측정 농도는 62~118mgTOC/L를 나타냈다.

36일, 62일째에 세정한 후 운전된 반응조 혼합액의 SMP농도는 세정전의 농도보다 낮은 값을 나타내었는데 이것은 MF 특성상 분리막의 공경보다 적은

저분자 대사 물질인 BAP¹³⁾가 투과되는 것으로부터 세정후 반응조 혼합액의 SMP농도를 낮추었다고 사료된다.

분리막 운전 기간은 반응조 혼합액의 SMP의 측정 농도가 증가하므로써 각각의 운전 기간이 단축되는 것을 알 수 있었다. 운전 개시후 SMP는 비교적 저분자 물질로 구성되어 분리막의 공극을 낮추는 역할하여 작은 유효 공극 크기에 대해 일정한 유량을 얻어야 하므로 흡입 압력을 상승시켰으며, 막면의 부착층인 저항층 형성으로 흡입 압력은 최대치인 약 600 mmHg까지 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 흡입 압력이 급격히 상승하는 시점부터 분리막의 분획 분자량이 감소하는 것으로 추측할 수 있고, 따라서 분리막 세정전후에 측정된 SMP 농도로부터 대사 산물의 분자량 분포는 저분자량의 대사 산물부터 고분자량의 대사 산물까지 반응조내에 다양하게 측정되고 운전 기간이 길어질수록 점차 생물 대사 성분이 고분자화되어 반응조내에 남아 있는 것을 알 수 있다.

생물 처리에 있어서 분자량 분포에 대한 연구는 수많은 연구자들에서 보고되고 있다. Phenol을 단일 기질으로한 생물막 처리에 있어서 Namkung 등¹²⁾은 유출수내 SOC(Soluble organic carbon)의 대부분은 고분자 유기 화합물로서 1,000dalton보다 큰 분자량을 가진 SMP로 구성되어 있고, 이것은 미생물의 대사과정으로부터 생성된 고분자 화합물로서 1,000~10⁶dalton의 분자량과 0.45 μ m의 크기를 가지게 된다고 보고하고 있다. 분리막을 도입한 생물처리에서 淵上과 Frederick^{18,19)}은 겔크로마토 그래프를 이용한 분자량 측정에서 생물 반응조내에 고

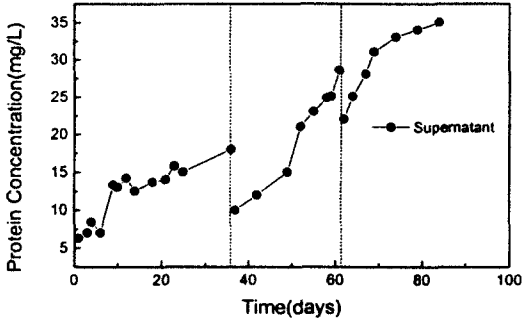


Fig. 8. Time course of protein concentration in continuous filtration test(II).

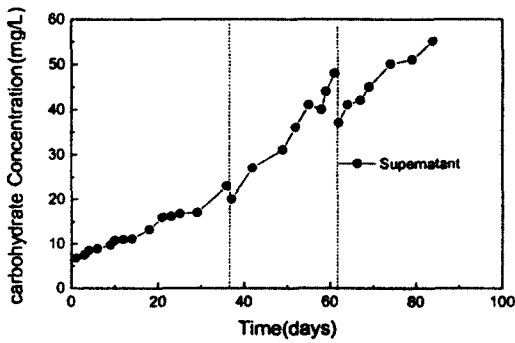


Fig. 9. Time courses of carbohydrate concentration in continuous filtration test(II).

분자성분이 분리막의 차단 효과로 인하여 축적되는 경향을 관찰할 수 있었으며, Nagaoka 등¹⁵⁾은 이에 따른 용해성 유기 물질(생물 대사 성분)의 축적은 반응조 혼합액의 점도를 증가시키고 결과적으로 막여과 저항을 증가시킨다고 보고하고 있다.

Fig. 8과 9에 protein과 carbohydrate농도의 변화에 대해 나타냈다. Protein은 막투과 성능을 낮추는 fouling의 주된 요인으로 알려져 있으며, carbohydrate는 미생물 세포 외각의 고분자 물질로서 높은 점성을 형성하는 주된 성분이다. 이러한 고분자 물질은 반응조내의 플러크 형성에 도움을 줄뿐만 아니라 다른 부유 물질의 부착을 가능하게 해준다고 보고^{16,17)}되고 있으며, 막분리 활성오니 공정에 있어서 이러한 고분자 물질은 막면의 부착층 형성과 반응조 혼합액의 유기물 농도의 상승에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다⁴⁾.

운전 개시후 반응조내 protein농도는 운전 초기에 6.3mg/L에서 운전 말기에는 35mg/L까지 증가되었

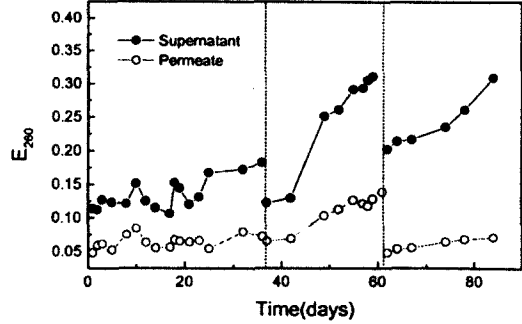


Fig. 10. Time courses of E₂₆₀ in continuous filtration test(II).

으며, 또한 carbohydrate농도는 운전 초기에 6.8mg/L에서 운전 말기인 84일째에는 55mg/L까지 반응조내에 축적되었다. 본 실험에서는 protein보다 carbohydrate가 SMP의 구성 성분의 대부분을 차지하고 있는 것으로 보아 미생물의 용혈이나 대사 과정으로 생성된 SMP의 구성 성분 중 carbohydrate가 반응조 혼합액의 고분자 대사 산물의 축적에 농도의 상승에 상당히 관여하고 있음을 추측할 수 있다.

3.2.1. 난분해성 물질의 거동

난분해성 물질의 간접적인 척도인 E₂₆₀의 변화^{5,11)}를 Fig. 10에 나타냈다. 발현성의 고분자 유기 물질인 생물 난분해성 성분은 자외선 흡광도인 260nm에서 비발현성의 생물 이분해성 성분과 분류가 가능한 것을 이용하여 본 연구에서는 분리막의 역할에 의한 생물 난분해성 물질의 거동을 검토하였다. 생물 대사 물질은 최종적으로 생물 난분해성 물질인 SMP_{nd}와 SMP_e로 존재하게 되며, 이러한 난분해성 물질은 막투과 유속의 감소에 결정적인 영향을 주게 된다. 이러한 난분해성 물질은 분리막의 차단 효과로 인해 장시간 체류할 경우 대부분 고분자 난분해성 물질로 존재하여 분리막 세정후 운전할 경우 이러한 고분자성 난분해성 물질로 인하여 운전 기간이 현저하게 단축되게 된다. 이에 대해 생물 처리에 있어서 난분해성 성분의 척도로 알려진 E₂₆₀으로 난분해성 물질의 거동을 살펴보았다.

운전 초기에 생물 난분해성 성분의 척도인 E₂₆₀은 분리막의 차단 효과로 운전 초기에 0.114에서 점차 증가하여 운전 말기에는 0.311까지 축적되었다. 투과수 E₂₆₀은 운전 초기부터 36일까지 0.048에서

0.072로 거의 일정한 변화를 나타냈으며, 63일째에 0.138까지 증가하는 경향을 보였으나, 세정후 다시 감소하여 거의 일정한 변화를 나타내어 MF막의 특성상 분리막의 공경 크기보다 작은 저분자 대사 물질인 BAP와 중간 대사 산물의 분해로 생성되는 최종 물질인 저분자 대사 물질이 부분적으로 계외로 투과¹³⁾되는 것으로 사료된다.

난분해성 물질은 연속적으로 생물 처리한 반응조 내에 축적되었으며 분리막의 차단 효과에 의해 분리막의 유효 공극이상의 고분자성 난분해성 물질이 계속적으로 축적되는 것을 관찰할 수 있었다.

3.2.2. 유기물 제거 효율

Fig. 11에서 유기물의 제거 효율을 나타냈다. 유입수의 유기물 농도는 450mgTOC/L에 대하여 투과수의 농도는 0.12~3.2mgTOC/L을 나타냈으며, 제거효율은 99.5%로 안정된 처리 효율을 나타냈다. 한편, Fig. 3에서 반응조내의 상등액 SMP 농도 증가에도 불구하고 유기물의 제거율은 거의 일정하게 유지되어 분리막의 도입에 따른 반응조내의 미생물의 활성 변동 없이도 안정된 처리 수질을 기대할 수 있었다.

3.2.3. SMP의 축적 농도에 따른 막 투과 성능의 평가

연속 처리 기간 중에 SMP농도에 대한 막투과 유속의 시간적인 변화를 알아보기 위해서 축적 SMP 농도에 대한 60분 회분 여과 실험을 Fig. 12에 나타냈으며, SMP농도에 대한 $(J/J_0)_{ss}$ 관계를 Fig. 13에 나타냈다. 회분 여과 실험전 순수 test를 통해 초기 투과 유속 J_0 에 대하여 60분 회분 여과 실험에 대한 막투과 유속 J_{60} 의 비를 J_{60}/J_0 로 하여 생물 반응조 혼합액 내의 SMP축적 농도 증가에 따른 여과 시간 변화를 살펴보았다. 60분 여과 시간에 있어서 J_{60}/J_0 의 비는 0.5~1.0의 변화를 나타내며 SMP축적 농도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 운전 시작 후 5일째 SMP의 농도는 20mgTOC/L으로 J_{60}/J_0 는 서서히 감소하여 여과시간 5분 이후부터 0.63정도에서 유지하였고, SMP농도 약 6배가 증가된 81일째 J_{60}/J_0 비는 급격히 감소하여 여과시간 6분 이내에 약 0.5에서 유지되었다. 이상의 결과로부터 막투

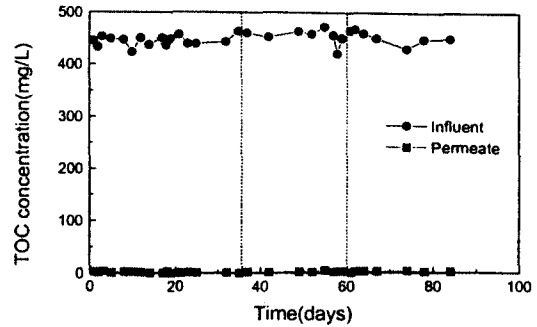


Fig. 11. Time course of TOC concentration in continuous filtration test(II).

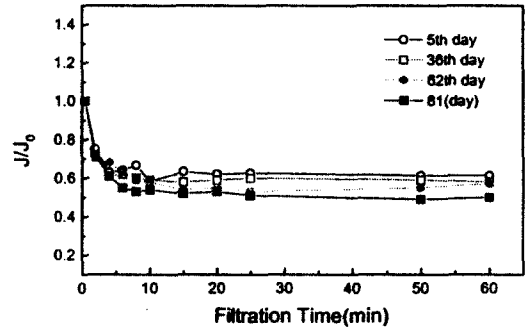


Fig. 12. Batch filtration test in continuous filtration test(II).

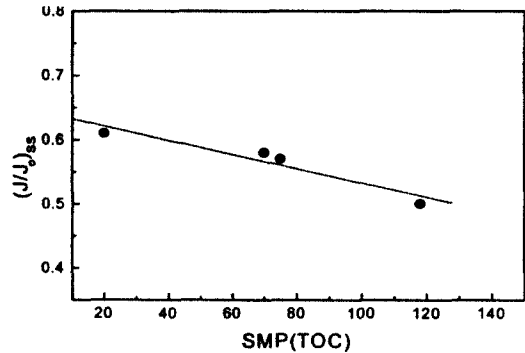


Fig. 13. Relationship between SMP and $(J/J_0)_{ss}$ in continuous filtration test (II).

과 성능은 SMP 농도와 $(J/J_0)_{ss}$ 의 밀접한 관계를 갖는다는 것을 알 수 있다. 즉, J_{60}/J_0 비는 반응조 혼합액의 SMP 축적 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈으며, MF막을 사용한 본 실험에서는 운전 기간 5일째와 81일째의 6배의 차이를 가진 SMP농도에서 J_{60}/J_0 비는 약 0.1 차이의 감소율을 나타내며 막투과 성능 감소에 영향을 주었다.

막투과 성능의 감소는 생물 대사 성분이 직접적으로 분리막의 유효 공극을 낮추어 막투과 유속 감소에 직접 영향을 주는지, 또는 반응조내의 생물 대사 성분 축적 농도가 막면에 다른 부착 물질을 보다 빨리 부착시켜 fouling을 야기시키는 것에 관한 연구가 진행중에 있다. 이상의 결과로부터 SMP의 축적 농도에 따른 여과 실험을 통해 SMP축적 농도가 막투과 성능의 감소에 상당히 영향을 주는 것으로 나타났다.

3.2.4. 여과 저항의 시간적 변화

본 연구에서는 투과 성능에 영향을 미치는 각 여과 저항의 분포를 살펴보기 위해 막면의 부착 물질로서 막의 세공에 막히는 물질, gel화에 의해 형성된 gel 층과 오니의 퇴적으로 생기는 cake층이 존재한다는 것을 고려하여 실험 종료 후 분리막을 회수하여 물, 스폰지, 약품 세정(0.5% NaOCl)을 하고 다음 여과 저항식^{10,14)} (1)에 의해 각각의 여과 저항을 검토하였다

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

여기에서 J는 막투과 유속(m/d), ΔP는 조작압력(Pa), μ는 투과액의 점도(Pa·s), R_m은 막자체의 저항(1/m), R_p는 막세공에 막히는 저항(1/m), R_g는 gel층의 저항(1/m), R_c는 cake층의 저항(1/m)이다.

Fig. 14에 연속 처리 실험에 있어서 막면의 부착물 형성에 대한 각 여과저항의 시간적 변화를 나타냈고, Fig. 15에 반응조 혼합액의 SMP 축적 농도와 전여과 저항의 관계를 도시화하였다. 여과 저항 중 cake층에 의한 저항은 초기 2.9×10¹⁰/m에서 점차 증가하여 운전 말기에는 4.0×10¹⁰/m까지 증가하였으며, gel층의 저항은 5×10⁹/m에서 운전 말기에는 10×10⁹/m로 증가하였고, 막의 공극에 막히는 저항은 가장 낮은 2.5~2.7×10⁸/m를 나타냈다. cake층은 물세정으로 제거가 가능하기 때문에 gel층의 외측에 일시적으로 축적하는 오토로서 생물 반응조내에서는 송기량의 세기에 변화로 주어 cake층에 의한 축적을 줄일 수 있다. 생물 대사 물질은 부착 성분을 빨리 막면에 부착시키는 역할을 하는 것과 동시에 부

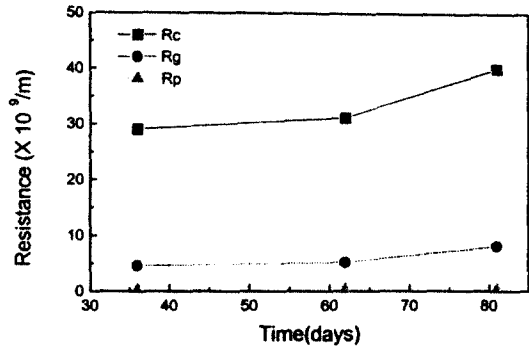


Fig. 14. Time course of each kind of resistance in continuous filtration test (II).

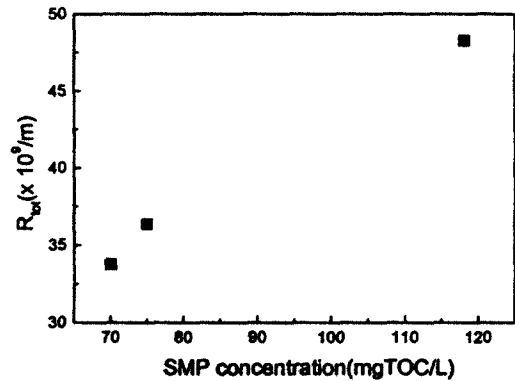


Fig. 15. Relationship between SMP and R_{tot} in continuous filtration test(II).

착 성분의 축적에 영향을 주지만, 계속적으로 막면에 축적하는 것이 아니라 생물 대사 물질의 부착과 사멸을 동시에 일어나는 평형 상태에 있는 것과 관여¹⁵⁾하며, 본 실험의 cake층 값은 SMP 축적 농도에 대해 대체적으로 비례하며 증가하는 경향을 나타냈다¹²⁾. 본 막모듈에서는 막의 세공에 막히는 저항보다 SMP 축적 농도의 증가에 따른 생물 대사 성분이 부착 성능을 향상시켜 분리막 면에 오토층의 축적을 증가하게 되고 이에 따라 cake층에 의한 여과 저항을 상승시킨 것으로 사료된다.

3.3. 회분 여과 실험에 있어서 축적 SMP의 생성 특성과 막 투과 유속의 변화(III)

Fig. 16에 폐놀 회분 분해 실험전에 반응조 혼합액

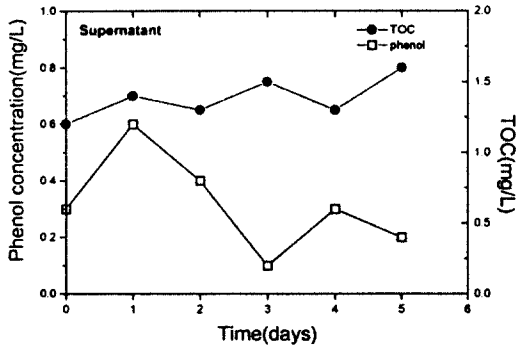


Fig. 16. Time course of TOC and phenol concentrations before the batch filtration test(III).

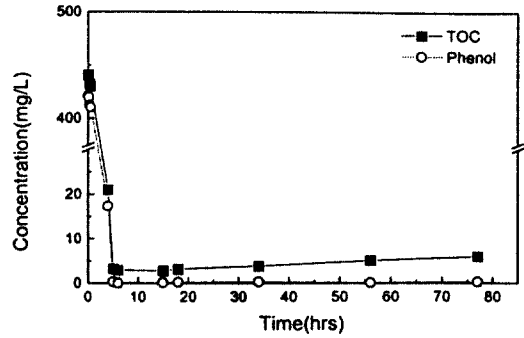


Fig. 17. Time course of TOC and phenol concentrations in the batch filtration test(III).

의 TOC농도와 phenol농도의 변화를 나타냈다. 운전 개시 전에 TOC농도는 약 1.2mg/L에서 유지였고, phenol의 농도는 약 0.3mg/L에서 유지하였다. Fig. 17에 회분 여과 실험에 있어서 반응조 혼합액의 상등액 TOC농도와 phenol 농도의 시간적 변화를 나타냈다. 투입 기질의 TOC농도는 1,000mg TOC/L였으며, 첨가후 반응조 혼합액의 농도는 약 480mgTOC/L였다. Phenol은 주입 후 6hr이후에 완전히 분해되어 1.0mg/L이하로 유지되었으며, 반응조 혼합액의 TOC농도는 기질인 phenol과 함께 감소하여 최소값인 3mgTOC/L까지 도달한 후 점차 증가하는 경향을 나타내었고, 운전 말기인 78hr에는 7mgTOC/L까지 증가하였다.

또한, Fig. 18에 phenol의 농도를 TOC농도로 환산한 후 실험적 차이로부터 SMP의 농도를 구하여 시간의 변화에 따른 SMP의 축적 농도와 막투과 유속의 시간적 관계를 나타냈다. 기질 투입 후 SMP농도는 초기 28mgTOC/L에서 급격히 감소하여 여과 시간 6hr 이후에 서서히 증가하는 경향을 나타내었는데, 이것은 중간대사 산물인 SMP₁의 분해에 따라 생성되는 것과 관련되며, 이후에 미생물의 대사 과정을 통해 최종 생성물로서 난분해성 물질인 SMP₂가 생성되고 내생 호흡단계에 도달하면서 SMP₂가 반응조의 상등액 중의 전체 SMP 축적 농도를 상승시키는 중요한 역할을 하였다고 사료된다. 막투과 유속은 잔존 기질이 완전히 분해된 직후 난분해성 물질인 SMP₂의 영향으로 초기 투과 유속 10LMH에서 15hr이후에 5LMH까지 감소하였으며, 미생물의 내생 호흡으로 인한 SMP₂의 생성으로 인해 막투과 유

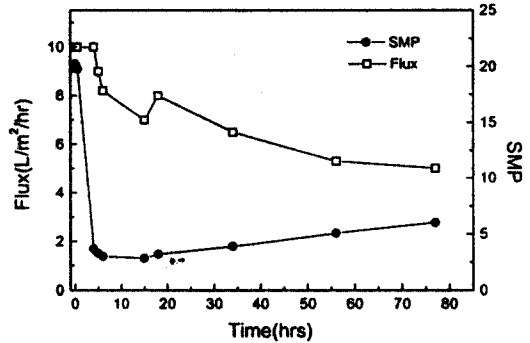


Fig. 18. Time course of flux and SMP concentrations in the batch filtration test(III).

속은 점차 감소하여 초기 투과 유속의 50%까지 저하되는 것을 보아서 고분자성의 난분해성 물질로 알려진 SMP₂와 SMP₂의 영향¹⁰⁾이 막투과 유속의 저하에 크게 관여한 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

평막을 이용한 침적형 막분리 활성오니법에 있어서 반응조내에 축적된 SMP의 막투과성능에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 연속 여과 실험(I)에서 반응조 혼합액의 생물 대사 산물의 축적 농도는 HRT의 증가에 따라 빠른 속도로 증가하였으며, 실험(II)의 회분 여과 실험에서 막투과 성능은 SMP 축적 농도의 증가에 따라 현저하게 감소하였다.

- 2) 투과성능에 미치는 여과 저항의 영향을 살펴 본 결과 R_c 가 가장 큰 저항값을 보였으며, SMP의 축적 농도의 증가에 따라 각각의 여과 저항도 증가하는 경향을 나타내었다.
- 3) 생물 난분해성 물질의 척도를 나타내는 E_{260} 은 분리막의 차단 효과로 인하여 반응조내에 축적되었다.
- 4) 반응조 혼합액의 TOC 증가에도 불구하고 유기물 제거 효율은 99.5%로 분리막의 도입에 따라 안정된 처리 효율을 나타냈다.
- 5) 회분 여과 실험(III)에서 기질의 완전 분해에 따라 생성되는 생물 대사 성분인 SMP_{nd} 와 SMP_e 가 반응조 내에 축적됨에 따라 막 투과 유속이 크게 저하되었다.

사 사

본 연구는 산업 자원부의 연구비 지원에 의해 연구 되었으므로 이에 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

1. 上原勝, "中空糸膜フィルターを用いた高濃度有機廢水處理," *37*(10), 823~828(1995).
2. Winnen, H., Suidan, M., Scarpino, P. V., Wrenn, B. and Cicek, V., "Effectiveness of the membrane bioreactor in the biogradation of high molecular-weight compounds," *Wat. Sci. Tech.*, **34**(9), 197~203(1996).
3. Brindle, K. and Stephenson, T., "The Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewaters," *Biotech & Bioeng.*, **6**(49), 601~610(1996).
4. 柳根勇ら, "管狀限外ろ過膜における膜透過流速に影響を及ぼす因子に関する研究," *環境工學研究論文集*, **34**, 439~446(1993).
5. 上田達己, "膜分離活性汚泥法における溶解性有機物の動態と膜ろ過性能," *水環境學會誌*, **20**(4), 233~237(1997).
6. Pierre, C., Herve, B. and Matthier, "Immersed membranes activated sludge process applied to the treatment of municipal wastewater," *Wat. Sci. Tech.*, **38**(405), 437~442(1998).
7. Herbert H. P. Fang and Xiao-Shan Jia, "Soluble microbial products(SMP) of acetotrophic methanogenesis," *Biore. Tech.*, **66**, 235~239(1998).
8. Pribyl, M., Tucek, F., Wilderer, P. A. and Wanner, J., "Amount and Nature of Soluble Refractory Organic Produced by Activated Sludge Microorganisms in SBR and Continuous Flow Reactors-S Comparative Study," *First IAWQ specialized conference on Sequencing Batch Reactor Tech.*(1996).
9. 丹保憲仁ら, "好氣性生物化學プロセスから代謝廢成分の舉動と性質(I)," *下水道協會*, **18**, 48~57(1981).
10. 柳根勇ら, "膜分離活性汚泥法における膜透過性能に対する生物代謝成分の影響," *水環境學會誌*, **20**(7), 473~480(1997).
11. 丹保憲仁, "水環境工學における成分の流れと收支の平価," *土木學會論文集*, II-4, pp. 35~45(1985).
12. Namkung, E., Bruce, E. Rittmann, "Effects of SMP on biofilm-reactor performance," *J. Envir. Eng. Division*, **1**(122), 199~209(1988).
13. De Silva, D. G. V., Urbain, V., Abeyinghe, D. H., and Rittman, B. E., "Advanced analysis of membrane bioreactor performance with aerobic-anoxic cycling," *Wat. Sci. Tech.*, **38**(4-5), 505(1998).
14. Mulder, M., Basic principle of membrane technology, kluwer Academic Publishers (1996).
15. Nagaoka, H., Ueda S. and Miya, A., "Influence of Bacterial Extracellular Polymers on the Membrane Separation Activated Sludge Process," *Wat. Sci. Tech.*, **34**(9), 165~172(1996).

16. Jin W. Lee., "Production of zoogloea gum by *Zoogloea ramigera* with glucose analogs." *Biotechnology Letters*, **19**(8), 799~802 (1997).
17. Cooper, T. A., "Exopolysaccharide production from lactose by wild type and polyhydroxybutylate minus strains *Zoogloea ramigera*," *Am. Chem. Soc. 198th National Meeting*, Miami, U.S.A.(1989)
18. 淵上善弘ら, "膜分離活性汚泥法の處理特性, 衛生工學研究論文集," **23**, 239~248(1987)
19. Frederick, W. H. *et al.*, "Solid separation by ultrafiltration for concentrated activated sludge," *J.WPCF*, **42**, 2135~2148 (1970).