

도시 하수에서의 생물학적 고도처리를 위한 MBR공정 개발 및 화학세정에 의한 미생물 활성화도 영향 분석

박종부[†] · 박승국 · 허형우 · 강 호^{*}

(주)한화건설 기술연구소

*충남대학교 환경공학과

Development of Submerged Membrane Bioreactor for Biological Nutrient Removal on Municipal Wastewater and Analyzing the Effect of Chemical Cleaning on Microbial Activity

Jong-Bu Park[†] · Seung-Kook Park · Hyung-Woo Hur · Ho Kang^{*}

Research Institute of Technology, Hanwha E&C Corp.

^{*}Department of Environmental Engineering, Chungnam University

(Received 19 September 2008, Revised 9 December 2008, Accepted 19 December 2008)

Abstract

This study was performed to investigate the application of submerged membrane bioreactor (MBR) system for biological nutrient removal of municipal wastewater. MBR bioreactor consists of four reactors such as anaerobic, stabilization, anoxic and submerged membrane aerobic reactors with two internal recycles. The hydraulic retention time (HRT), sludge retention time (SRT) and flux were 6.2 hr, 34.1 days and 19.6 L/m²/hr (LMH), respectively. As a result of operation, the removal efficiency of COD_{Cr}, SS, TN and TP were 94.3%, 99.9%, 69.4%, and 74.6%, respectively. There was no significant effect of microbial activity after the maintenance cleaning using 200 mg/L of NaOCl. Membrane filtration for the treatment of municipal wastewater was performed for longer than 9 months without chemical recovery cleaning.

keywords : Chemical cleaning, Microbial activity, Municipal wastewater, Nutrient removal, Submerged membrane bioreactor

1. 서론

최근 인구집중화와 도시화에 따른 물사용량이 증가하고 있으며, 수자원의 고갈로 하수 처리수의 재이용 사례가 증가하고 있는 추세이다. 또한, 2005년부터 시작된 노후 하수관거 교체 및 분류식화 사업으로 하수도 보급률이 85.5%로 증가하여 고농도 하수에 의한 신규 하수종말처리장의 건설 및 기존 활성슬러지 공법의 고도처리 개선이 필요하다(환경부, 2007). 기존의 활성슬러지 공법은 고액분리효율의 저하에 의한 미생물 유실로 처리 효율이 낮으며 부하변동 대응성이 부족하여 유출수의 수질 저하를 가져오게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 분리막 모듈을 반응조 내에 침지하여 흡입여과에 의해 처리수를 생산하는 침지형 막분리 공법의 적용이 점차 증가하고 있는 실정이다(Gander et al., 2000). 국내의 경우 막시스템은 2007년 말 가동 중인 공공하수처리시설 중 900 m³/day미만의 중소규모 처리시설에 적용되어 운영 중에 있으며 일부 시공 중에 있다(환경부, 2007).

막분리(membrane bioreactor) 시스템은 막에 의한 고액분리와 생물학적 처리의 결합 공정으로 기존 고도처리 공정의 2차 침전 및 여과 공정이 필요 없어 기존 하수종말처리장의 고도처리 전환 및 증수처리공정에 적용이 확대되고 있다. 또한, 고농도 MLSS 유지 및 짧은 수리학적 체류시간으로 인한 작은 부지면적 및 높은 SS 제거율로 엄격한 재이용수 수질 기준을 충족시킬 수 있을 뿐만 아니라 낮은 F/M비와 긴 슬러지 체류시간으로 인하여 기존 활성 슬러지법에 비해 슬러지 발생량이 적은 장점이 있다(Yamamoto et al., 1989). 그러나, 막분리 시스템은 막오염을 방지하기 위하여 실시하는 공기세정(air scrubbing) 및 화학세정에 의해 고농도 DO가 포함된 내부반송수로 인한 인 방출 저해 및 미생물 활성 저하 등의 문제점이 있으며 잦은 회복세정과 분리막 교체로 유지관리비가 상승하였다(Jang et al., 2006; Nagaoka et al., 1996).

따라서, 본 연구에서는 고농도 DO에 의한 인방출 저해 영향을 최소화하기 위해 안정화조를 설치한 고도처리 막분리 공정(Membrane bioreactor)의 장기간 운영을 통한 방류수질의 처리안정성 및 약품세정에 의한 미생물 활성화도 영향을 평가하였으며 막간 차압의 연속측정을 통한 최적의 회복세정 주기를 선정하고자 하였다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
jongbu@hanwha.co.kr

2. 연구방법

2.1. 실험장치 및 실험방법

Membrane bioreactor의 구성은 Fig. 1에서 보듯이, 혐기조(Anerobic), 안정화조(Stabilization), 무산소조(Anoxic) 및 침지형 막분리 호기조(Submerged membrane aerobic)로 구성되어 있으며 유입수는 1 mm 스크린을 거쳐 혐기조로 24시간 유입된다. 시설규모는 일최대 180 m³/day으로 경기도 S 하수종말처리장에 설치하여 9개월 이상 운전하였으며 수리학적 체류시간은 혐기조 1시간, 안정화조 0.3시간, 무산소조 1.7시간 및 호기조 3.0시간으로 총 6시간으로 제작하였다. 슬러지 반송은 막분리 호기조에서 안정화조로 유입유량 대비 400%의 내부순환(2)와 무산소조에서 혐기조로 유입유량 대비 100%의 내부순환(1)으로 구성하였다. 내부반송(2)에 과다 포함된 용존산소는 안정화조에서 제거하였으며 충분히 탈질산화된 슬러지를 혐기조로 공급하여 완전 혐기조건을 형성하였다. 본 연구에 사용된 막은 Z사(캐나다)의 침

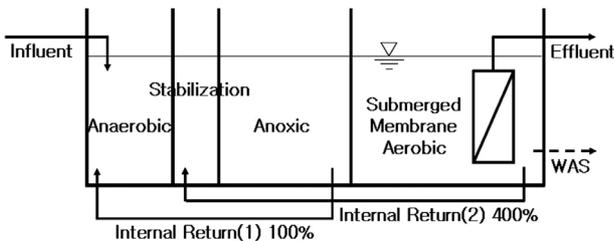


Fig. 1. Schematic diagram of submerged membrane bioreactor.

Table 1. Operating conditions in this study

Item	Operating conditions	
	Range	Average
Filtration cycle	Filtration 14 min. and backwash 30 sec.	
Filtration flux (L/m ² /hr)	12.8~22.6	19.6
HRT (hr)	3.0~9.1	6.2
MLSS (mg/L)	5,500~13,300	9,800
SRT (day)	17.6~59.6	34.1
BOD/T-N ratio	2.0~12.6	3.8
BOD/T-P ratio	7.4~100.6	31.4
Backwash flux	29 L/m ² /hr (with filtrated effluent)	
Maintenance cleaning	Backwashing with NaOCl 200 mg/L, three times a week	

Table 2. Influent and effluent concentration of MBR bioreactor system

Item	Influent		Effluent	
	Range	Average	Range	Average
COD _{Cr} (mg/L)	50.2~519.0	213.0	0.5~46.4	10.2
BOD ₅ (mg/L)	20.0~530.0	91.2	0.3~6.0	1.5
SS (mg/L)	30.0~231.0	103.1	0.0~0.6	0.1
T-N (mg/L)	8.0~76.0	28.8	1.0~25.9	7.8
TKN (mg/L)	5.3~64.4	23.7	0.1~3.8	1.3
NH ₄ -N (mg/L)	3.4~55.9	19.4	0.0~12.0	0.8
T-P (mg/L)	0.8~12.8	3.9	0.0~4.6	0.9
PO ₄ -P (mg/L)	0.2~9.1	1.9	0.0~4.5	0.7

지형 중공사막으로 공칭공경은 0.04 μm의 PVDF(polyvinylidene fluoride) 재질로 제작되었다. 공기 세정(air scrubbing)은 막모듈 하단의 산기관을 통해 10 L/m²·분의 공기를 연속적으로 공급하였으며 역세정 및 유지세정은 여과량의 1.5배의 유량으로 0.5 bar에서 여과방향과 반대방향으로 여과수 및 200 mg/L의 차아염소산으로 세정하였다. 운전 조건은 Table 1과 같다.

2.2. 성상 분석 및 미생물 활성도 분석방법

COD_{Cr}, BOD₅, 총질소, TKN, 총인, NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P, SS, MLSS, MLVSS 등을 수질오염공정시험법 및 Standard Methods(APHA, 1999)에 따라 분석하였으며 수온, ORP, 용존산소, 막간차압(trans-membrane pressure, TMP), 유량 및 유속 등은 계측기를 이용하여 측정하였다.

유지 세정에 따른 미생물의 활성도에 미치는 영향을 파악하기 위하여 하수원수와 암모늄이온을 각각 유지세정후 채취한 슬러지와 혼합한 후 시간에 따른 산소소비량과 질산화량을 측정하여 단위 미생물량에 대한 비산소호흡율(specific oxygen uptake rate)과 비질산화율(specific nitrification rate)을 정량화하였으며 탈수소효소 활성도 분석은 Caravelli 등의 방법에 따라 미생물이 유기물을 산화할 때 유리되는 수소이온과 별도로 첨가한 INT(2-(p-iodophenyl)-3-(p-nitrophenyl)-5-phenyltetrazoliumchloride)의 trazolium salts가 반응하여 형성되는 붉은 색의 Formazan을 정량화하였다(Caravelli et al., 2004).

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 및 질소·인 제거 특성 분석

운영기간 동안 유입수의 COD_{Cr}, BOD 및 SS는 각각 평균 213.0 mg/L, 91.2 mg/L 및 103.1 mg/L이었으며 COD_{Cr}과 BOD 용적부하는 각각 0.52~1.83 (평균 0.99) kgCOD_{Cr}/m³/d와 0.19~2.1 (평균 0.44) kgBOD/m³/d였다(Table 2).

유출수의 COD_{Cr}, 및 BOD는 각각 평균 10.2 mg/L 및 1.5 mg/L였으며 제거율은 각각 94.3% 및 97.8%였다(Fig. 2). 평균 유출SS는 0.1 mg/L였으며 0.04 μm의 막을 통한 고품물 분리로 완벽한 SS의 제거가 가능하였다.

유입수의 총질소와 총인 농도는 각각 8.0~76.0 (평균 28.8) mg/L와 0.8~12.8 (평균 3.9) mg/L이었으며 유출수의

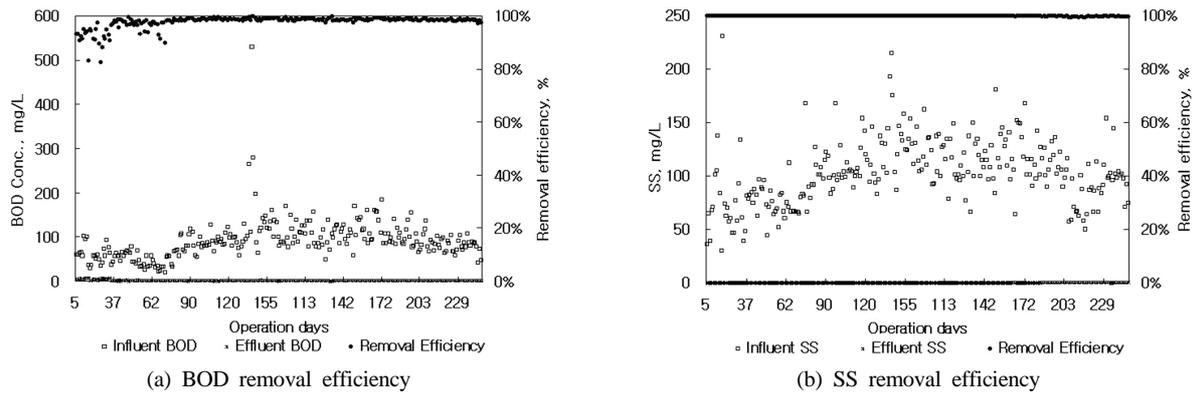


Fig. 2. Variation of BOD and SS removal efficiency.

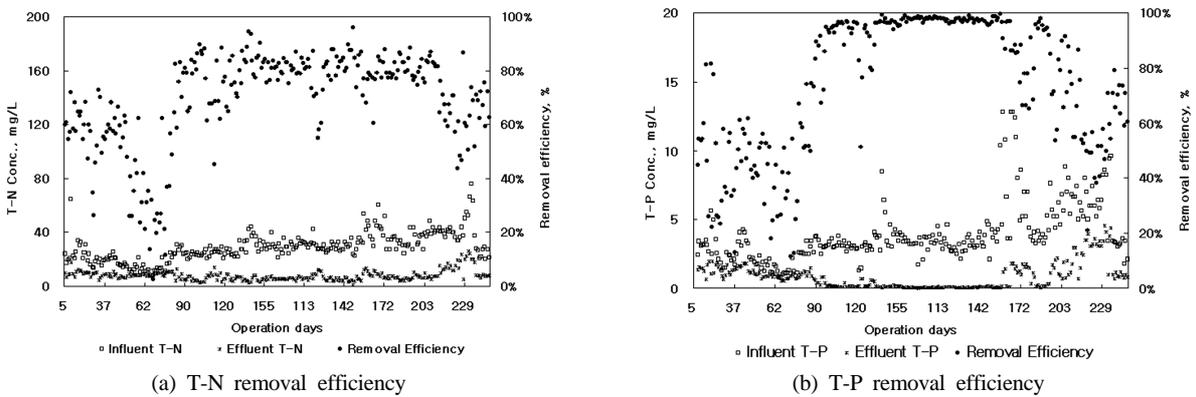


Fig. 3. Variation of T-N and T-P removal efficiency.

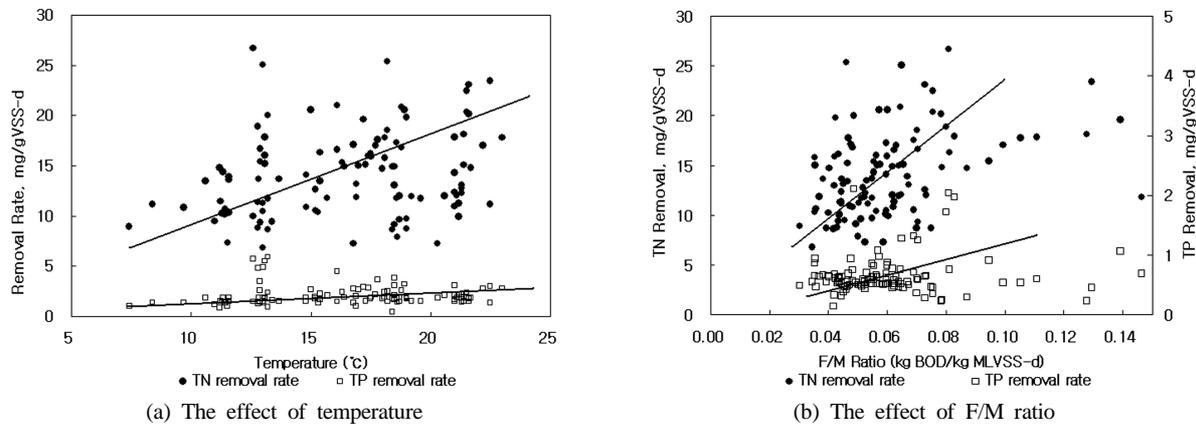


Fig. 4. The effect of temperature and F/M ratio on the TN and TP specific removal rate.

총질소와 총인 농도는 각각 1.0~25.9 (평균 7.8) mg/L와 0.0~4.6 (평균 0.9) mg/L로 평균 제거율은 각각 69.4%와 74.6%였다(Fig. 3). 동절기 유입수 수온은 최저 7.4°C까지 떨어졌으나 유입수 및 유출수의 NH₄-N 평균 농도는 각각 19.4 mg/L와 0.9 mg/L로 완벽한 질산화 일어났다. 그러나, 일시적인 고농도의 하수 유입시 총질소와 총인의 제거 효율 저하현상이 발생하였다. 76.0 mg/L의 고농도 총질소 유입시 유출수의 총질소 농도가 25.9 mg/L이었으며 유출수의 NH₄-N 농도가 최대 12.0 mg/L로 질산화 저해 현상이 발생하였다. 이때 유입 하수 알카리도는 190 mg/L였으며 호기조의 pH 및 수온은 6.5와 18°C였다. 이는 고농도 암모

니아 함유 폐수를 대상으로 하는 Wu 등의 실험결과와 일치하는 것으로 pH 6.5이하에서 질산화 반응이 저해되었다(Wu et al., 2007).

유입 수온에 따른 처리효율을 Fig. 4와 같이 분석한 결과, 수온 7.4~12°C의 동절기 기간 중 총질소와 총인의 비제거율은 각각 7.3~14.8 (평균 11.3) mgN/gVSS/d와 0.8~1.8 (평균 1.4) mgP/gVSS/d로 전체 평균 13.4 mgN/gVSS/d와 2.0 mgP/gVSS/d에 비해 84%와 70.0%로 낮게 나타나 저수온에 의해 처리효율이 저하하였다. 김지연 등에 의하면 MBR공정에서의 질산화 효율은 10°C까지 영향이 없었다(김지연 등, 2006). 운영기간 동안 F/M비는 0.03~0.28 (평균 0.07)

kgBOD/kgVSS/d로 낮게 유지되었으며 총질소와 총인의 비 제거율(Specific removal rate)은 각각 6.8~26.7 (평균 13.4) mgN/gVSS/d와 0.4~5.9 (평균 2.0) mgP/gVSS/d으로 F/M비의 증가에 따라 총질소와 총인의 제거율 증가를 보였다.

3.2. Membrane bioreactor 운영 특성 분석

운영기간동안 membrane bioreactor의 MLSS 농도는 혐기조에서 평균 5,800 mg/L를 호기조에서 평균 8,500 mg/L를 유지하였으며 MLVSS/MLSS비는 평균 0.7이었다. 혐기조, 안정화조, 무산소조 및 호기조의 평균 ORP는 각각 -137.3, -67.1, -101.8, 및 +139.1 mV로 분석되었으며 평균 DO는 각각 0.1, 0.1, 0.1 및 1.9 mg/L였다. 위의 결과, 호기조에서 과포기 된 용존산소를 함유한 반응수의 내부반응시 안정화조에서의 용존산소 및 ORP 저감 효과를 확인할 수 있었다(Fig. 5). NH₄-N이온의 반응조별 내부거동을 조사한 결과, 평균 19.4 mg/L의 유입수 NH₄-N이온이 호기조에서 완벽하게 질산화가 이루어져 평균 0.8 mg/L으로 최종 방류되었다. 또한, PO₄-P이온은 유입수 평균 1.9 mg/L에서 혐기조를 거치면서 평균 6.5 mg/L로 증가하여 내부반응수의 용존산소 및 NO₃-N이온에 의한 인 방출 저해가 없는 것으로 판단되었다.

운영기간동안 공기세정, 역세정 및 차아염소산에 의한 유지세정을 통하여 분리막의 TMP(trans-membrane pressure)는 큰 증가없이 안정적으로 운전하였으며 막투과유속(flux)은 12.8~22.6 (평균 19.6) L/m²/hr이었다. Fig. 6에서 보듯이, TMP는 운영초기 0.05 kgf/cm²이었으며 운영 9개월 동

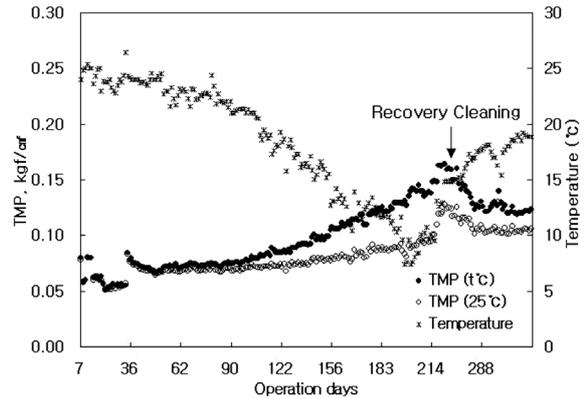


Fig. 6. Profile of temperature and trans-membrane pressure.

안 최대 0.16 kgf/cm²로 증가하였다. 이는 차기철 등에 의한 TMP 증가는 수온 감소에 따른 점성계수의 증가와 운영기간 누적에 따른 생물대사산물에 의한 막오염에 의해 유발되었다(차기철 등, 2003). 그러나 9개월 이상 운영기간 동안 TMP가 0.2 kgf/cm² 이상 증가하지 않아 반응조 외부에서 별도의 차아염소산에 의한 막의 회복세정 없이 운영이 가능하였다. 운영기간 동안의 분리막의 투과능력(permeability)은 90.5~390.5 L · cm²/kgf · m² · hr (평균 203.0)이었다.

3.3. 화학세정에 의한 미생물 활성 영향 분석

막의 막오염을 방지하기 위하여 200 mg/L 차아염소산을 사용하여 주 3회에 실시하는 유지세정에 의한 미생물 활성 영향을 분석하기 위하여 비호흡률, 탈수소효소 활성도 및

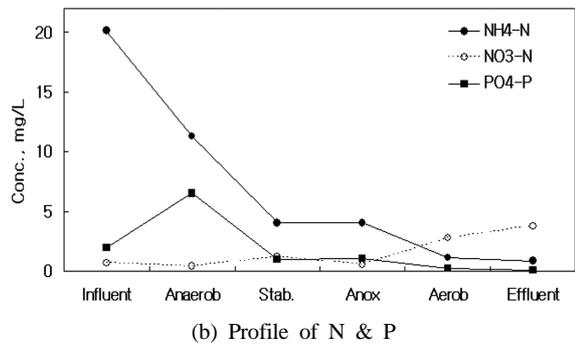
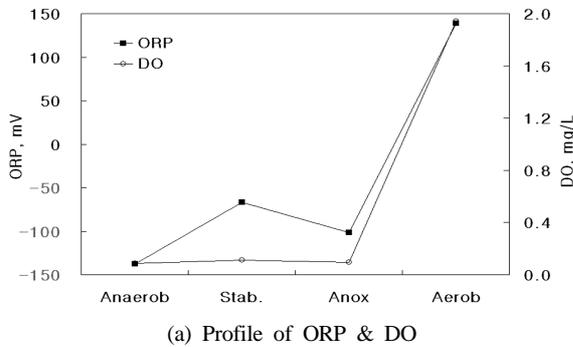


Fig. 5. Profile of ORP, DO, NH₄-N, NO₃-N and PO₄-P concentrations in the membrane bioreactor.

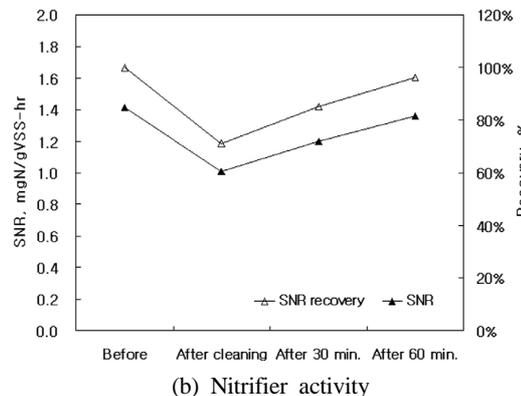
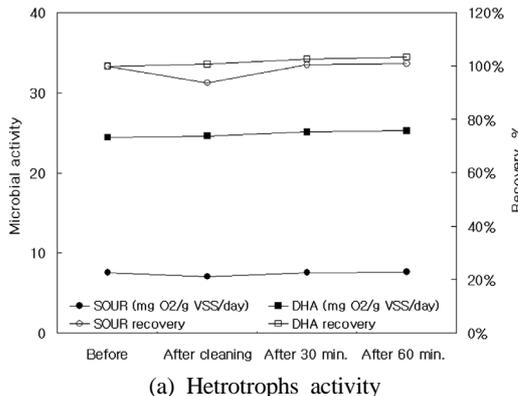


Fig. 7. The effect of maintenance chemical cleaning on the microbial activity.

비질산화율을 분석하였다(Fig. 7). 탈수소효소의 활성은 유지세정에 대해 영향이 없었으나 비호흡률은 유지세정 직후 93.6%로 감소하였다가 유지세정 후 30분 경과 시 화학세정 전 활성으로 회복되었다. 반면, 비질산화율은 유지세정 직후 질산화율이 71.2%로 크게 감소하였으나 유지세정 후 60분경과 시 유지세정 전 질산화율로 회복되었다. 위의 결과, 유지세정 시 차아염소산에 의한 미생물 활성은 유기물 대사에 관여하는 종속영양미생물에 비해 질산화 미생물 활성에 일시적으로 저해가 있는 것으로 판단되었으나 유지세정 후 60분경과 시 초기의 활성으로 회복되어 유출수질에는 영향이 없었다.

4. 결론

본 연구에서는 고도처리 막분리 공정을 개발하여 공정의 장기간 운영 안정성 및 유지세정에 의한 미생물 활성 영향을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) COD_{Cr}, BOD₅, SS, T-N, T-P의 유출수의 평균농도는 각각 10.2 mg/L, 1.5 mg/L, 0.1 mg/L, 7.8 mg/L 및 0.9 mg/L이었으며 처리효율은 각각 94.3%, 7.8%, 99.9%, 69.4%와 74.6%로 안정적인 처리가 가능하였다.
- 2) 총질소 및 총인 제거율은 각각 7.4~12°C의 동결기 기간 중 11.3 mgN/gVSS/d와 1.4 mgP/gVSS/d로 전체 평균에 비해 84%와 70.0%로 나타나 수온에 대한 영향이 있었으며 유입수 F/M비의 증가에 따라 제거율 증가를 보였다.
- 3) 반응조내 PO₄-P 이온의 내부거동 분석 결과, 유입수 평균 1.9 mg/L에서 혐기조를 거치면서 6.5 mg/L로 3.4배 증가하여 정상적인 인 방출 기작을 보여 반송수의 용존 산소 및 NO₃-N이온에 의한 인 방출 저해 현상이 없었다.
- 4) 평균 19.6 L/m²·hr으로 9개월 이상 운전 결과, TMP와 투과능력은 각각 운영초기 0.05 kgf/cm²와 90.5 L·cm²/kgf·m²·hr에서 최대 TMP는 0.16 kgf/cm²와 390.5 L·cm²/kgf·m²·hr로 증가하여 별도 계외 약품 세정없이 운영이 가능하였다.
- 5) 차아염소산에 의한 유지세정 영향을 분석하기 위하여 비호흡률, 탈수소효소 활성도 및 비질산화율을 분석한 결과, 종속영양미생물에 대한 활성 저하는 미미하였으나 비질산화율은 화학세정 직후 질산화율이 71.2%로 크게

감소하였다. 그러나, 유지세정 후 60분 경과 후 초기의 활성으로 회복되어 유출수질 및 운영상의 질산화에는 영향이 없었다.

참고문헌

- 김지연, 서인석, 김홍석, 김연권, 김병균, 최창규, 안효원, 서완석, 장문석(2006). 침지식 중공사막을 결합한 Dynamic state 하수고도처리공정(KSMBR process)의 개발 및 현장 적용평가. *수질보전 한국물환경학회지*, **22**(2), pp. 358-363.
- 차기철, 유영욱, 이명규, 김동진, 유익근, 엄태규(2003). MBR공정에서 생물대사산 물의 농도에 따른 막오염 특성. *수질보전 한국물환경학회지*, **19**(5), pp. 503-511.
- 환경부(2007). *하수도통계*.
- APHA, AWWA and WEF (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed., Washington, DC.
- Caravelli, A., Giannuzzi, L., and Zarizky, N. (2004). Effect of chlorine on filamentous microorganisms present in activated sludge as evaluated by respirometry and INT-dehydrogenase activity. *Water Res.*, **38**, pp. 2395-2405.
- Gander, M., Jefferson, B., and Judd, S. (2000). Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost consideration. *Separation and Purification Technology*, **18**, pp. 119-130.
- Jang, N. J., Yeo, Y. H., Hwang, M. H., Vigneswaran, S., Cho, J. W., and Kim, I. S. (2006). The effect of air bubbles from dissolved gases on the membrane fouling in the hollow fiber submerged membrane bio-reactor (SMBR). *Environ. Eng. Res.*, **11**(2), pp. 91-98.
- Nagaoka, H., Ueda, S., and Miya, A. (1996). Influence for bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Water Sci. Technol.*, **34**(9), pp. 165-172.
- Wu, C. Y., Chen, Z. Q., Liu, X. H., and Peng, Y. Z. (2007). Nitrification-denitrification via nitrite in SBR using real-time control strategy when treating domestic wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, **36**(2), pp. 87-92.
- Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T., and Matsuo, T. (1989). Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Wat. Sci. Tech.*, **21**(4-5), pp. 43-54.