

청정환경기술

PVDF 중공사막을 이용한 막생물반응기의 초기 운전조건 설정 및 여과수 재활용

신춘환,* 강동효,[†] 박해식,[†] 조현길[†]

동서대학교 에너지환경공학과
617-716 부산광역시 사상구 주례동 산 69-1

[†]부산환경공단 연구센터
607-830 부산광역시 동래구 안락2동 1108

(2009년 8월 3일 접수; 2009년 9월 29일 1차수정본 접수; 2009년 10월 1일 2차수정본 접수; 2009년 10월 7일 채택)

Initial Operating Condition of Membrane Bioreactor with PVDF Hollow Fiber and Permeate Reuse

Choon-Hwan Shin,* Dong-Hyo Kang,[†] Hae-Sik Park,[†] and Hyun-Kil Cho[†]

Department of Energy & Environmental Engineering, Dongseo University
San 69-1 Jurye-dong, Sasang-gu, Busan 607-716, Korea

[†]Research Center, Busan Environmental Corporation
1108 Anlak-2-dong, Dongrae-gu, Busan 607-830, Korea

(Received for review August 3, 2009; 1st revision received September 29, 2009; 2nd revision received October 1, 2009; Accepted October 7, 2009)

요 약

본 연구에서는 국내 우리텍사의 PVDF계 중공사 막을 4 bundle 씩 묶어 모듈을 제작하였으며, 처리용량은 10 ton/day로 설정하여 반응조 내 부유고형물(suspended solid; SS)의 농도구배가 없도록 하부로부터 간헐 폭기하는 방식을 선택하여 부산 수영하수처리장에 pilot plant를 설치하였다. Pilot plant는 정상운전을 위하여 하수처리장의 폭기조로부터 유입된 mixed liquor suspended solid (MLSS) 1,000 ppm 정도의 원수를 시험 여과하고, 세척수로 2회 세척, 10% 에탄올 용액으로 1회 세척, 그리고 NaOCl 5% 용액으로 1회 세척 과정을 거치고 마지막으로 세척수로 최종 세척한 후 운전하였다. 결과적으로, 화학세정 후 membrane bioreactor (MBR) 내의 잔류수를 원수로 운전한 결과 SS 제거효율이 99.9% 이상을 보이고 있는 결과와 폭기조 유입수를 원수로 운전하여, 여과 수량은 초기 조건에 비해 16% 감소, suction pressure는 30% 상승하고 있음을 확인한 결과를 연속 운전 조건으로 설정하였다. 연속 운전한 결과, 유입수 mixed liquor suspended solid (MLSS)가 1,900 mg/L의 조건에서 SS 제거 효율은 99.99%이었으며 여과수량은 42~52 L/m²·h, suction pressure가 16~20 cmHg로 안정 상태로 운전되고 있음을 확인하였다. 다만, 여과수 저장조의 유출구와 유입구에서의 SS 제거 효율에 영향을 미치는 조류의 발생 억제에 관한 방법이 제고되어 여과수의 재이용 범위를 설정할 필요가 있을 것으로 판단된다.

주제어: 중공사막, 막생물반응기, 하수처리, 부유고형물 제거, 여과수 재이용

Abstract : In this paper, 4 bundle modules of PVDF hollow fiber membrane from Woori Tech company (Korea) were manufactured in a treatment capacity of 10 ton/day. A membrane bioreactor (MBR) pilot plant was installed at Sooyoung Wastewater Treatment Plant in Busan. An alternating aeration process was selected to avoid the concentration profile of suspended solid (SS) in the MBR. For stable operation, raw wastewater with mixed liquor suspended solid (MLSS) of about 1,000 ppm, which was in-flowed from the aeration tank of the wastewater treatment plant, was fed and filtered through the pilot plant. Subsequently the pilot plant were

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: 6116shin@dongseo.ac.kr

washed three times with washing water: once with ethanol solution, once with a solution of 5% NaOCl, and finally with washing water. After the chemical washing, the remaining water in the MBR was fed into the pilot plant. As a result, the SS removal efficiency was found to be more than 99.9%. The amount of filtrate with the aeration tank influent decreased by 16%, compared with that from the initial conditions, giving rise to 30% increase in the suction pressure. These results were used to set up continuous operation conditions. The results from the continuous operation with influent MLSS of 1,900 mg/L showed that the SS removal efficiency was about 99.99% and that the amount of filtrate and the suction pressure were 42~52 L/m²hr and 16~20 cmHg, respectively, indicating stable operation of the pilot plant. However, for the reuse of wastewater, methods need to be sought to avoid growth of algae which affects the SS removal efficiency at inlet and outlet of the permeate tank.

Keywords : Hollow fiber, Membrane bioreactor, Wastewater treatment, Suspended solid removal, Permeate reuse

1. 서 론

고액 분리의 목적으로 합성 막을 사용하기 시작한 1960년대부터 점차적으로 용도 개발을 추진하게 되었다. 합성 막은 비대칭성 다공성막이 범용적으로 사용되고 있으며 정밀여과 막(MF), 한외여과 막(UF)과 같은 막 제조 기술이 개발되면서 초순수 제조, 약품 및 항생물질 정제, 고액 분리 등으로 응용 분야를 확대하게 되었고, 현재는 도시 하수, 산업 폐수 처리 등에 접목시키고 있다[1-3]. 하·폐수 처리를 위한 막 분리 공정에서 농도 분극에 따른 비가역적인 막 오염(fouling)에 의한 막의 성능 감소는 불가피한 현상이다. 막 오염은 막 표면에 용질의 비가역적 부착으로 인해 투과 유속의 저하를 유발하는 현상으로 막 표면에 점착층(adhesion layer)형성과 막 기공의 막힘 현상으로 구분한다. 이러한 막 오염을 저감시키기 위한 다양한 기술이 제시되어 그 장점을 인정하고 있다. 즉, 처리수의 성상에 따라 친수성 혹은 소수성 막을 사용하는 방법, 물리·화학 세정에 의한 표면 기공 회복, 막 모듈의 분산 배치에 의한 흡인압력의 저감, 기능성 막의 사용 등으로 대별 할 수 있다. 최근에는 기존의 활성오니조 혹은 폭기조 내에 중공사막 모듈을 직접 침지시켜 하부로부터 공기를 주입하는 처리방식이 제시되고 있으며 막 분리 기술의 다변화 추세에 병행하여 고액 분리기술의 실용화 방안 전개 및 기능성 막의 수처리기술에 대한 효율적인 접목을 시도하고 있다[4-7]. 또한, 저비용, 고효율을 위한 융합 기술의 개발을 위해 기능성 소재의 응용기술을 바탕으로 한 수처리기술의 실용화를 요구하고 있다. 특히 하수처리장 부지 축소를 위한 대책의 일환으로 침전조(1, 2차)의 부지면적 저감을 위한 침지형 MBR 설계 및 운전조건 도출, 그리고 MLSS 범위에 따른 운전조건 변화에 대한 대비책 마련 등 하수처리장 운전경비 절감의 필요성이 자주 거론되고 있는 실정에 비추어 일차적으로 실용화형 기술의 현장 접목 방법을 제시하기 위하여 본 연구에서는 bench scale 배제를 위한 MBR 설계 및 제작, 실용화형 장치의 현장 운전조건에 의한 설계 장치의 효율성을 제시하고자 하였으며 하·폐수 성상에 따른 맞춤형 MBR 제작의 기초자료를 제공하고자 하였다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 TiO₂로 표면 처리한 PVDF

계 중공사 막을 4 bundle 씩 묶은 모듈을 사용하여 MBR을 제작하였으며, 처리용량은 10 ton/day으로 운전하여 실용화형 장치설계에 의한 현장 운전의 적용 및 실용화 가능성 등을 제시 할 수 있는 기초 자료를 제공하고자 하였다.

다만, 여과수 저장조의 유출구(point 1)와 유입구(point 2)에서의 분석결과에서 볼 수 있는 바와 같이 SS 제거효율에 영향을 미치는 조류의 발생 억제에 관한 방법이 제고되어 MBR의 여과수를 재이용 할 수 있는 수질을 확보할 필요가 있을 것으로 확인되었으며, 나아가 기존의 하·폐수 재활용을 위한 기술과 병행하기 위해서는 악취 제거, BOD, T-N, T-P 등의 제거효율과 TiO₂로 표면 처리된 PVDF 막의 유기물 제거효율 상승 효과를 동시에 제시함과 함께 기존의 처리 방식과 경제성을 비교하여 하수처리장에 접목 가능한 기술로 발전시키고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. MBR 제작을 위한 모듈 및 막의 사양

MBR 설계를 위한 막 모듈은 Table 1과 같은 국내 우리택사의 TiO₂로 표면처리된 PVDF 재질의 중공사막을 사용하여 4 bundle씩 묶어 분산 배치 형태로 설치되었으며 전체 막 면적이 15 m² 이 되도록 제작하였다[8].

2.2. 운전조건

Pilot plant는 연속운전을 위하여 하수처리장의 폭기조로부터 유입된 MLSS 1,000~2,000 ppm 범위의 원수를 시험 여과하고, 세척수로 2회 세척, 10% 에탄올 용액으로 1회 세척, 그리고 NaOCl 5% 용액으로 1회 세척 과정을 거치고 마지막으로 세척수로 최종 세척한 후 운전하였다. 이러한 공정은 합성막의 표면 기공의 확장 및 내부 microfibril의 안정적 배열과 친수성 향상을 위한 과정으로서 연속운전 조건을 Table 2에 나타내었다.

2.3. 제작 모듈 및 pilot plant

Figure 1 에는 막간 차압의 감소 및 여과수량의 원활한 확

Table 1. Specification of membrane module

Items	Specifications
Module type	Top head
Module dimension	H: 900 mm, W: 75 mm, L: 580 mm
Module material	ABS
Net weight	6 Kg
Adhesive	Poly-urethane / Epoxy resin
Type	Hollow fiber
Surface area	15 m ²
Pore size	0.1 μm
Porosity	45%
Hollow fiber looseness	< 0.5%
Flux	460 LMH with drinking water, at 25°C
Membrane material	PVDF (polyvinylidene fluoride)
Characteristics	Hydrophilic
Hollow fiber outer diameter	2 mm
Hollow fiber inner diameter	0.5 mm
Hollow fiber tensile strength	220 N

보를 위해 가장 효과적인[9] 4 묶음으로 분산 배치한 제작 모듈의 형태와 원활한 원수 공급을 위해 하수 처리장의 폭기조 옆에 설치된 pilot plant를 각각 나타내었다.

2.4. Pilot plant 개요도

Figure 1과 같이 설치된 pilot plant의 개요도를 Figure 2에 나타내었다. 여과수를 저류하였을 경우 조류 발생에 대한 영향을 고찰하기 위해 여과수 저장조의 입구와 출구로부터 채수하는 방식을 선택하였으며 역세컴프를 설치하여 지속적인 여과 공정에서 막 오염 현상을 방지하기 위해 여과액을 이용한

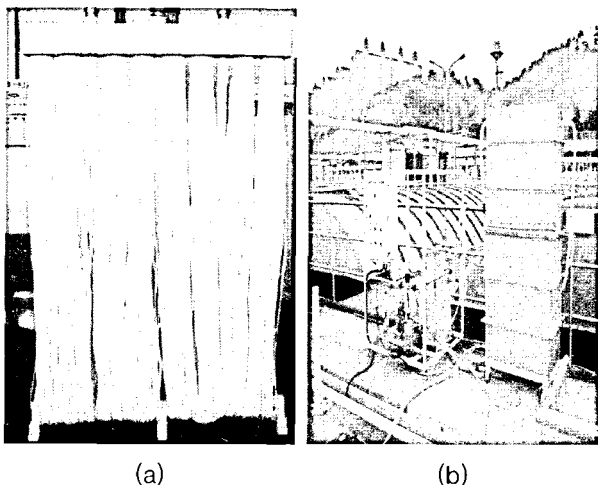


Figure 1. Photographs of (a) membrane module and (b) pilot plant.

Table 2. Operating condition of MBR

Items	Operating condition
Product to be filtered	1,000~15,000 MLSS
Operating temperature	0~60°C normal, 80°C max.
Operating pressure	0.1~1.0 kgf/cm ²
Operating pH	2~12
Operating steps	Suction ⇔ Idle ⇔ Backwashing (air or water)
Backwashing pressure	0.5~1.0 kgf/cm ²
Chemical usage	H ₂ O ₂ / NaOCl

* influent interval from the sedimentation tank : 1 minute

Table 3. Component of aeration tank

Component	Concentration (mg/l)
COD _{Mn}	140~150
COD _{Cr}	410~420
T-N	11.3~13.5
T-P	1.2~1.4
SS	1,000~2,100

역세척이 가능하도록 설계하였다.

2.5. PVDF 막의 표면 및 전단면 확인

모듈 제작에 사용한 막의 표면 및 전단면을 주사전자현미경 (SEM: Quanta, 200, Phyllips)으로 촬영하여 Figure 3에 나타내었으며 Figure 4에는 TiO₂ 코팅층을 나타내었다.

2.6. 폭기조 조성

MBR 에 유입되는 하수처리장의 폭기조 조성은 Table 3과

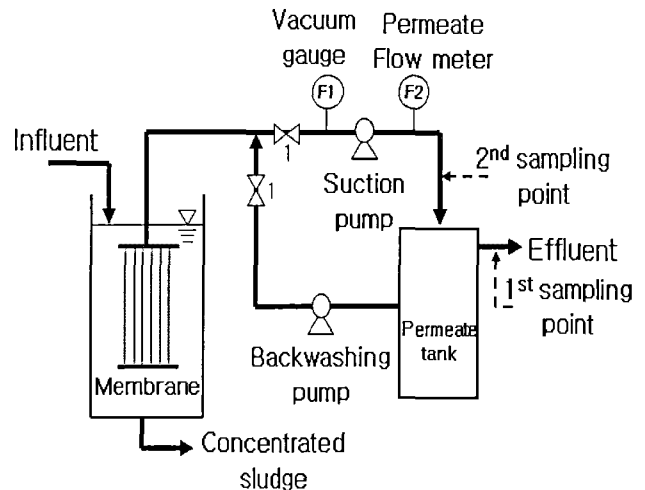


Figure 2. Schematic diagram of the pilot plant(1: Electrical valve).

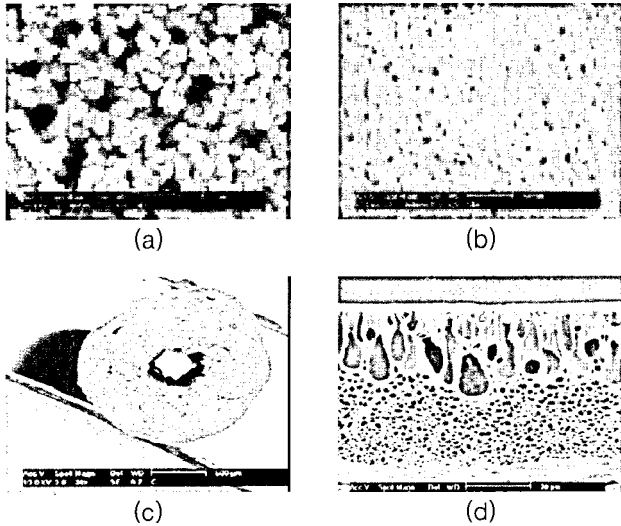


Figure 3. SEM micrographs of the surface and cross section of membrane. (a) Surface(X 200), (b) surface(X 4,000), (c) cross section(X 200), (d) cross section(X 4,000).

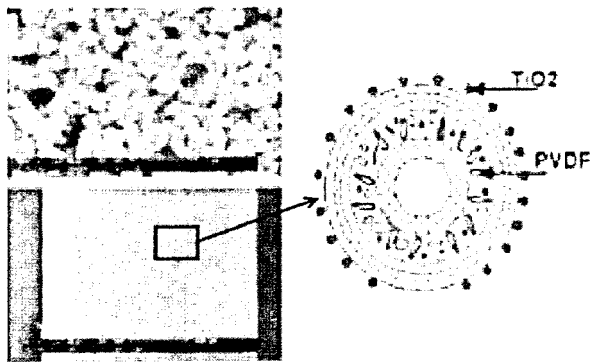


Figure 4. The expanded view of a photocatalyst layer of PVDF membrane.

같다.

2.7. 역세척

세척수 유입 후 6 시간 체류시켜 MBR을 1차 세척하고 10% 에탄올 용액으로 24 시간 체류시켜 세척하였다. 그리고 화학 세정을 위하여 5% NaOCl 용액에 6 시간 체류시킨 다음 세척수를 이용하여 2차 세척하였으며, backwashing은 정지기간 중에 여과수를 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVDF 막의 특성 및 유기물 제거의 개요

Figure 3에서 볼 수 있는 바와 같이 모듈제작에 사용한 PVDF 막은 전형적인 다공성, 비대칭성 막의 특징을 나타내고 있음을 알 수 있다. Figure 4 에는 PVDF 막에 코팅된 TiO₂층의 표

Table 4. Filtration characteristics of the 2nd washing water

Component	Concentration in the reactor (ppm)	Concentration of filtered water (ppm)
COD _{Mn}	1.87	0.87
COD _{Cr}	11.00	2.49
T-N	1.88	1.00
T-P	0.22	0.14
SS	119.0	1.88

* Suction pressure:10 cmHg, permeate: 68 L/m²·h

면 현상을 나타내었다.

3.2. 초기 설치 후 운전조건

MLSS 1,000 ppm의 폭기조 유입수를 원수로 사용하여 운전한 결과, Figure 5에서 볼 수 있는 바와 같이 운전 36 시간까지의 운전 초기에는 suction pressure는 평균 18 cmHg, 여과 수량은 평균 50 Lmh 로 운전되고 있음을 알 수 있다. 240 시간의 경우는 MBR에 유입된 처리수를 정체시켜 MLSS 24,000 ppm의 고농도 조건을 설정하여 suction pressure의 상승과 여과 수량의 감소 경향을 확인하고자 하였다. 이 조건에서는 suction pressure는 48 cmHg로 상승하였으며, 여과수량은 18 Lmh로 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 따라서 폭기조 유입수를 MBR의 체류시간만큼 여과할 수 있도록 MBR 하부에 설치된 배출구를 통해 유입수량만큼 방류할 필요가 있음을 알 수 있다. 또한 증류수의 시간에 따른 여과수량의 변화에서는[8] 운전 초기에 여과수량의 감소 현상이 일어나 일정 시간 후 안정되는 현상을 보이고 있으나, 본 연구 결과에 나타난 바와 같이 pilot plant의 운전조건은 막을 전처리한 후 폭기조 방류수를 MBR 유입 원수로 예비운전을 하고 난 뒤의 결과이기 때문에 일정한 MLSS에서 일정한 여과수를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. 따라서 막 표면의 기공은 Kamo et al.[10]이 밝힌 증류수에 처음 침적할 경우 막을 구성하고 있는 microfibril의 재배열 과정을 거쳐 팽윤 현상이 일어나고 있다는 결과와 Johnson 등의 팽윤현상의 결과로 큰 기공은 커지나 작은 기공은 오히려 작아져 막 분리의 효과에 영향을 미

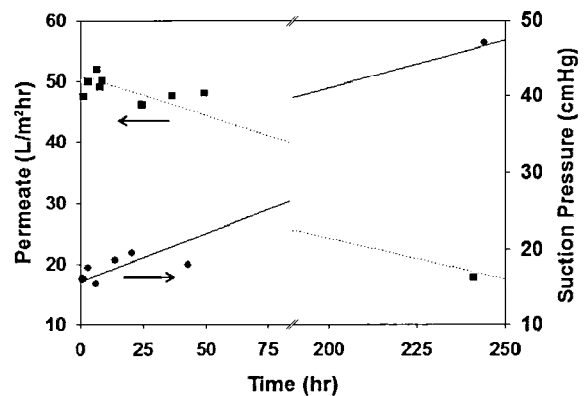


Figure 5. Initial operating condition of MBR.

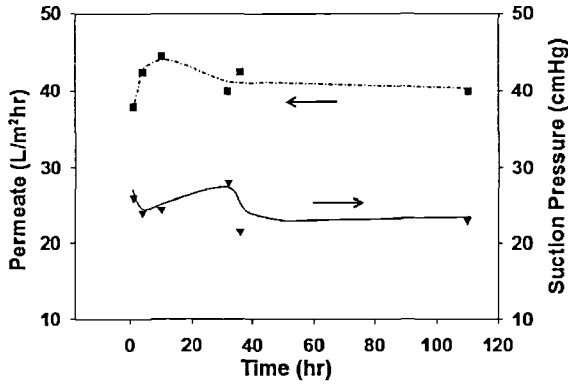


Figure 6. Permeate and suction pressure change of MBR after back washing.

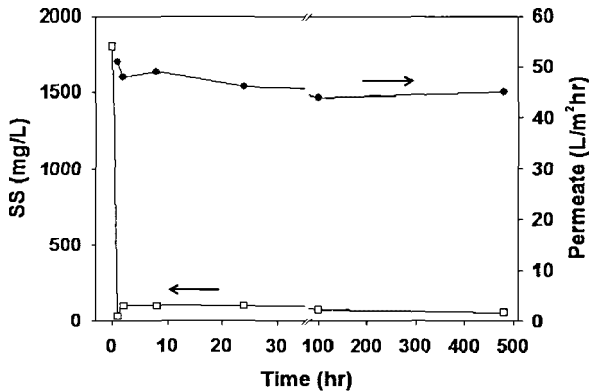


Figure 7. SS and permeate change during 0~480 hours (1st sampling point).

친다는 연구 결과[11]와 다르게 본 연구의 운전조건에서는 이미 재배열이 끝난 상태에서 운전되고 있기 때문에 microfibril의 재배열에 의한 현상은 고려하지 않아도 될 것으로 판단이 가능하다.

3.3. 2차 세척수의 여과

Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 2차 세척수를 MBR 내에 채류시킨 후 여과 한 결과로 인해 처리수의 제반 농도가 낮게 측정되었으며, 순수에 대한 여과수량과 비교하여 거의 비슷한 여과수량을 얻을 수 있는 결과[12]로부터 본 연구와 같은 화학 세정 및 backwashing 과정에 의해 막의 기능은 회복되어 있음을 알 수 있다.

3.4. 역세척 후의 운전 특성

Figure 6의 운전결과에 나타난 바와 같이 여과 수량은 평균 42 Lmh, suction pressure 24 cmHg 로 나타나 여과수량은 16% 감소, suction pressure는 30% 상승하고 있음을 확인하였다. 따라서 정유량 운전에서의 suction pressure의 범위, 정압운전에서의 여과수량의 감소 범위를 연속 운전에 의해 확장할 필요가 있음을 암시하고 있다[13].

Figure 7에는 운전 시간 0~480 hr 동안 point 1에서의 SS와 permeate 변화를, Figure 8에는 SS와 suction pressure의 변화를 나타내었다. 여기서 보면 SS는 유입수의 1,900 mg/L에서 운전 시간 1시간 후 21 mg/L으로 시작하여 2~480 시간에서 84~48 mg/L으로 나타나 평균적으로 99.5% 이상의 제거 효율을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 이 시간동안의 여과 수량은 52~42 L/m²hr, suction pressure는 16~20 cmHg로 나타나 일정한 조건에서 운전되고 있음을 알 수 있다. Figure 9에는 Point 2에서의 SS 변화를 나타내었다. 여기서 보면 1시간 후 0.4 mg/L로 시작하여 2~480 시간 동안에는 0.2~0.4 mg/L로 측정되어 point 1에서의 SS 보다 훨씬 낮은 농도를 나타내고 있다.

3.5. SS의 제거효율

Figure 10에는 운전 날짜별로 유입수의 MLSS 농도에 따른 유출수의 MLSS 농도 변화를 나타내었다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 유입수 MLSS가 1,433-2,200 mg/L로 변하는 경우에도 여과수의 MLSS는 Point 1에서 20-90 mg/L, Point 2에서 0.2-0.4 mg/L를 확인할 수 있어 앞의 경우와 같은 결과를 나타내고 있다. 결과적으로 Point 1에서 99.5%, Point 2에

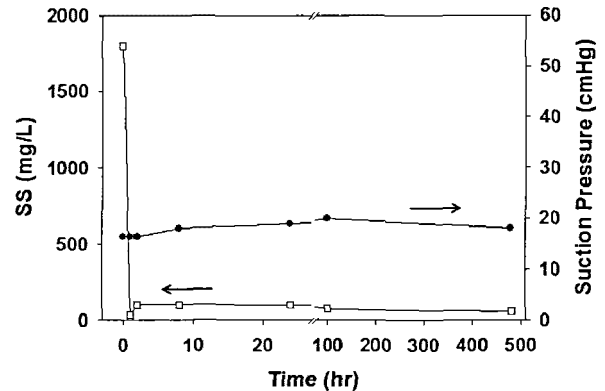


Figure 8. SS and suction pressure change during 0~480 hours (1st sampling point).

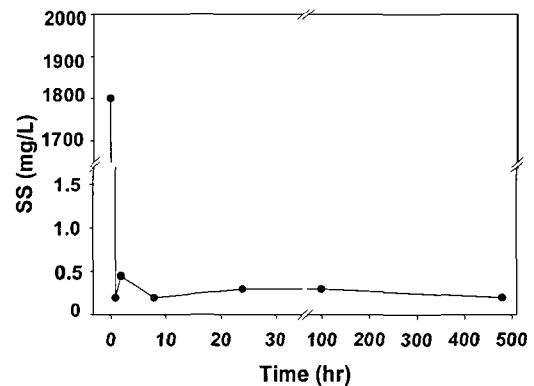


Figure 9. SS changes during 0~480 hours (2nd sampling point).

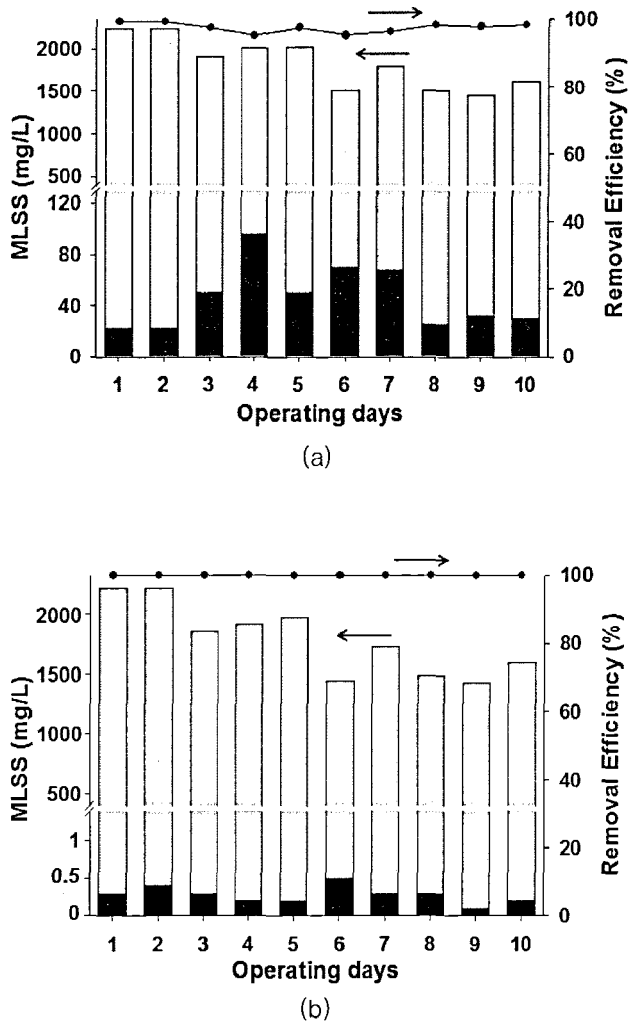


Figure 10. SS removal according to the operating date at (a) 1st sampling point and (b) 2nd sampling point.

서 여과 효율이 99.99% 이상을 나타내고 있어 사용한 분리막은 SS 제거 효율이 우수함을 알 수 있다. 다만, Point 1과 Point 2에서 측정된 여과 효율이 차이를 보이는 것은 저장조 벽면에 나타나는 녹색 현상이 발견되는 현상으로부터 조류 번식에 의한 결과로 예상되기 때문에 조류 번식을 방지할 수 있는 처리방법이 재고되어야 함을 알 수 있다. 특히 약 20일 정도의 운전과 유입 MLSS가 2,000 mg/L 정도에서는 막의 과과점에는 도달하지 않음을 알 수 있으며, 과과점을 초기농도를 기준으로 90%의 제거 효율까지로 가정하면 운전 시간을 연장하여 예상 과과점을 설정할 필요가 있기 때문에 기존의 연구 [14]와 병행하여 추가 연구가 진행되고 있다.

4. 결 론

1) 화학세정 후 MBR 내의 잔류수를 원수로 운전한 결과 SS 제거효율이 99.9% 이상을 보이고 있기 때문에 본 연구에 사용한 화학세정에 의해 막의 기능이 회복 되어 있음을 알

수 있다.

- 2) 화학세정 후 폭기조 유입수를 원수로 운전 한 결과, 여과 수량은 초기 조건에 비해 16% 감소, suction pressure 는 30% 상승하고 있음을 확인하였고, 이 결과를 연속운전조건으로 설정하였다.
- 3) 연속 운전한 결과 유입수 MLSS가 1,900 mg/L의 조건에서 SS 제거효율은 99.99% 보이고 있으며, 여과수량은 42~52 L/m²hr, suction pressure가 16~20 cmHg로 안정 상태로 운전되고 있음을 확인하였다. 다만, point 1과 2에서의 분석 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 SS 제거효율에 영향을 미치는 조류의 발생 억제에 관한 방법이 재고되어 MBR의 여과수를 재이용할 수 있는 수질을 확보할 필요가 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 부산환경공단의 2008년도 산·학협력연구상사업과 2008년도 동서대학교 학술연구조성비의 연구비 지원사업 결과의 일부임을 밝히며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kiat, W. Y., Yamamoto, K., and Ohgaki, S., "Optimal Fiber Spacing in Externally Pressurized Hollow Fiber Module for Solid-liquid Separation," *Water Sci. Technol.*, **26**, 1245-1254 (1992).
2. Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T., and Matsuo, T., "Direct Solid-liquid Separation Using Hollow Fiber Membrane in an Activated Sludge Aeration Tank," *Water Sci. Technol.*, **21**, 43-54 (1989).
3. Cote, P., Buisson, H., Pound, C., and Arakaki, G., "Immersed Membrane Activated Sludge for the Reuse of Municipal Wastewater," *Desalination*, **113**, 189-196 (1997).
4. Ueda, T., Hata, K., Kikuoka, Y., and Seino, O., "Effects of Aeration on Suction Pressure in a Submerged Membrane Bioreactor," *Water Res.*, **31**, 489-494 (1997).
5. Smith, Jr., C. V., Gregorio, D. D., and Talsott, R. M., "The Use of Ultrafiltration Membrane for Activated Sludge Separation," *Proc. of the 24th Annual Purdue Industrial Waste Conference*, 241-250 (1969).
6. Bemberis, I., Hubbard P. J., and Leonard F. B., "Membrane Sewage Treatment System - Potential for Complete Wastewater Treatment," *Proc. of the Winter Meeting American Society of Agricultural Engineers*, 171-188 (1971).
7. Yamoto, K., Kazuo, M., and Win, K. M., "Tannery Wastewater Treatment Using a Sequencing Batch Membrane Reactor," *Water Sci. Technol.*, **163**, 1639-1648 (1991).
8. Shin, C. H., and Bae, J. S., "Modification of a Hollow Fiber Membrane and Its Three Dimensional Analysis of Surface

- Pores and Internal Structure for a Water Reclamation System," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(6), 784-790 (2009).
9. Shin, C. H., and Johnson R. "Permeate Characteristics and Operating Conditions of a Membrane Bioreactor with Dispersing Modified Hollow Fiber," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(1), 40-46 (2007).
 10. Kamo, J, Hirai, T., and Kamada, K., "Solvent-induced Morphological Change of Microporous Hollow Fiber Membrane," *J. Membrane Sci.*, **70**, 217-221 (1992).
 11. Barbe, A. M., Hogan, P. A., and Johnson, R., "Surface Morphology Changes during Initial Usage of Hydrophobic, Microporous Polypropylene Membranes," *J. Membrane Sci.*, **172**, 149-156 (2000).
 12. Yamamori, H., Hoshlde, A., and Kobayashi, M., "Hollow Fiber Membrane Module," U.S. Patent No. 5,480,553 (1996).
 13. Nielson, D., The Effect of Rapid-backpulsing and Membrane Surface Modification on Membrane Fouling Reduction, Progress Report, Univ. of Colorado, 1999, pp. 1-11.
 14. Shin, C. H., "Optimization Technique and Practical Use of a MBR to Reduce the Size of Final Clarifier," Technical Report, Busan Environmental Installation Corporation, 2008.