

순산소 고율포기시스템 및 침지식 MBR융합공정에서 Biofouling 제어 및 원인물질 규명에 관한 연구

이상민 · 김미형[†]

공주대학교 환경공학과

The Study of Biofouling Control and Cause Material in Hybrid Process of Pure Oxygen and Submerged Membrane Bio-reactor

Sang-Min Lee · Mi-Hyung Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Kongju National University
(Received 27 August 2010, Revised 12 November 2010, Accepted 25 November 2010)

Abstract

Membrane bio-reactor (MBR) has several advantages over the conventional activated sludge process, including a high biomass, low sludge production, and better permeate quality. Therefore, the MBR have gained popularity for municipal and industrial wastewater treatment. However the MBR usually were used for sewage and low strength wastewater treatment because of membrane fouling problem and limitation of oxygen transfer into biomass. In this study, the hybrid process combining MBR and pure oxygen was tested for high strength organic wastewater treatment in the COD loading range from 2 to 10 kgCOD/m³·day. The hybrid process, membrane coupled pure oxygen high compact reactor (MPHCR), had been operated for one year and operation parameters, the effect of COD loading, MLSS concentration and the location of membrane module were studied for membrane fouling characteristic. Also membrane resistance test and the component of foulant was analyzed to investigate what is specific foulant in the MBR.

keywords : Exo-cellular polymer (ECP), Filtration characteristic, Fouling, Membrane Bio-reactor (MBR), Sludge particle, Sludge viscosity

1. 서론

일반적인 하수처리공정인 활성슬러지 공법은 슬러지의 침전성 저하 시 처리수중에 부유물질이 유출되어 양호한 처리수질을 유지하기가 어렵다. 따라서 분리막에 의한 여과를 통해 안정적인 처리수질을 확보하는 분리막 생물 반응기(Membrane Bio-Reactor, MBR) 공정이 개발되어 확대·보급되고 있다(Meng et al., 2009).

MBR 공정은 생물학적 하·폐수처리 방법인 활성슬러지공정에 분리막을 결합함으로써 원수 및 하·폐수 중에 존재하는 처리 대상 물질(유기, 무기 오염 물질 및 미생물 등)을 거의 완벽하게 분리, 제거할 수 있는 공정이다. MBR 공정은 2차 침전지에서 발생하는 슬러지의 팽화, 거품발생 등 침강성의 문제와 관계없이 하·폐수를 안정적으로 처리할 수 있고, 높은 미생물 농도(MLSS 8,000~15,000 mg/L)의 유지가 가능해 포기조 용량의 감소가 가능하며 침전조를 따로 둘 필요가 없어 처리공정의 compact화 및 부지 절감 효과를 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 포기조 내에 높은 미생물

농도를 유지시킴으로써 고품질 체류 시간(SRT)이 증가되어 유기물 제거 효율 및 질산화율을 극대화할 수 있고 잉여슬러지 발생량을 감소시킬 수 있다(김규진과 윤성훈, 2001).

이와같은 MBR 공정의 다양한 장점에도 불구하고 과도한 초기 투자 설비와 에너지 비용, 막오염 현상과 같은 단점이 있다. 높은 분리막비용은 1990년대 이후 분리막의 제조 기술의 발달과 기업 간의 경쟁으로 가격이 많이 하락한 실정이다. 또한 외압형 방식에서 침지형 방식으로의 전환을 통해 낮은 압력(약 30 kPa)으로도 운전이 가능하게 되어 펌프에 소요되는 에너지 비용부분도 상당 부분 해결되었다(안창진과 서인석, 2004).

MBR 공정운전 시 시간이 경과함에 따라 막 표면에 용존성 또는 입자성 물질들이 침착되어 층을 형성함으로써 막의 여과 성능이 감소하는 막오염 현상은 공정효율에 큰 영향을 미치지만 아직까지도 연구가 진행되고 있는 상태이다. 게다가 이러한 막오염 현상은 유입수 농도와 성상, 운전시간, 운전조건 등에 따라 영향을 받으므로 실제 공정에서 파울링을 제어하는 것은 쉽지 않다. 막오염 현상과 관련하여 분리막 표면 개질, 담체주입, 막오염완화제 주입을 통한 막오염 최소화를 위한 연구와 분리막 성능 회복을 위한 세정 방법 연구 및 MBR공정 막오염 저감시스템 연구 등 막

[†] To whom correspondence should be addressed.
vaniou@naver.com

오염으로 인한 문제를 해결하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다(심현술 등, 2007; 장형석 등, 2005; 황병국 등, 2005). 기존 MBR 적용 및 연구는 고농도 유기성폐수보다는 하수 및 저농도 폐수처리시의 막오염 제어에 대한 연구가 주로 수행되어왔고 고농도 유기성 폐수의 MBR 적용 및 막오염 연구는 혐기성 분리막 연구사례가 일부 존재하고(Lee et al., 2001), 고농도 유기성 폐수의 호기성 분리막 사례는 연구사례가 미진한 실정이다. MBR을 적용한 강문선 등(2000)의 연구에 따르면 침출수 처리를 위해 유입부하 0.11~7.6 KgCOD/m³·day 범위에서 운전하여 5 KgCOD/m³·day 이상에서 운전시 80%이상의 처리효율을 얻었고, Yeon 등(2005)의 연구에서는 유입부하 7.2 KgCOD/m³·day의 폐수처리시 99.1~99.3%의 제거효율을 얻었으며, Chu and Li (2006)은 MBR을 적용한 도시하수처리 연구에서 유입부하 0.8~1.4 KgCOD/m³·day에서 제거율 72~89%을 나타내었다고 보고한 바 있다. 최근 Khan 등(2010)의 연구에서는 유입부하 3 KgCOD/m³·day의 합성폐수를 운전하여 97.7~97.9%의 처리효율을 얻었다고 보고한 바 있다. 본 연구에서는 호기성 조건에서 운전이 어려운 것으로 알려진 고농도 유기폐수를 대상으로 순산소를 사용한 고율포기시스템과 MBR 융합공정(Membrane coupled pure oxygen high performance compact reactor, MPHCR)을 이용하여 고부하 유기성폐수(2~10 KgCOD/m³·day)를 처리함에 있어 유기물 부하율과 MLSS 농도, 막모듈의 위치에 따른 막오염특성을 비교·분석함으로써 Biofouling 원인 물질을 규명하고 그 제어 방법을 연구하여 고농도 하폐수의 처리효율 개선을 도모하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 반응조 구성 및 운전

본 연구에 적용된 MPHCR process는 총 용적 45 L의

Table 1. Configuration of PVDF Hollow-fiber membrane

Parameters	Specification
Materials	PVDF
Mean Pore (μm)	0.1
Effective area (m ²)	0.03
Suction pressure (kg/cm ²)	1.0
Module size (mm)	L100 * H 100 * T30

Lab-scale 반응조로, 반응조 상단에 Two-phase nozzle과 포기조 내부에 Draft tube를 장착하여 고율 포기시스템을 적용하였고, 산소전달율을 높이기 위하여 순산소를 이용하여 미생물 농도를 극대화하였으며, Polyvinylidene fluoride(PVDF) 재질의 중공사막을 침지시켜 사용하였다. 본 연구의 실험장치와 막모듈의 침지위치를 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에 사용된 막은 공경 0.1 μm의 중공사막으로 막모듈은 본 공정의 규모에 맞도록 제작하여 사용하였다. 막모듈의 기본사양은 Table 1에 나타내었다.

실험에 사용된 고농도 유기성폐수의 유기물 부하율은 2~10 kgCOD/m³·day 범위로 단계적인 변화를 주었고, 0.1 L/min의 산소를 주입하여 운전하였다. 반응조 내부 순환유량은 7 L/min, 무산소조와 포기조간 순환유량은 0.15 L/min, 분리막의 Flux는 20 LMH를 유지하였으며, 반응조 운전 시 막표면에 케익층이 형성되어 발생하는 막오염으로 인한 Flux의 감소를 줄이기 위해 10 min 운전, 2 min 휴지기를 두어 운전하였다. 본 반응조의 기본처리용량은 15 L/day(= 0.015 m³/day = 0.625 L/hr)으로 설정하였고 실험을 위해 제작된 막모듈의 막면적은 0.03125 m²였으므로 투과 Flux 20 LMH는 다음과 같은 식으로 계산되었다.

$$\text{투과 Flux} = \frac{\text{유입유량}(Q)}{\text{막면적}} = \frac{0.625 \text{ L/hr}}{0.03125 \text{ m}^2} = 20 \text{ LMH} \quad (1)$$

본 반응조는 10 min당 2 min의 휴지기를 가지므로 0.625

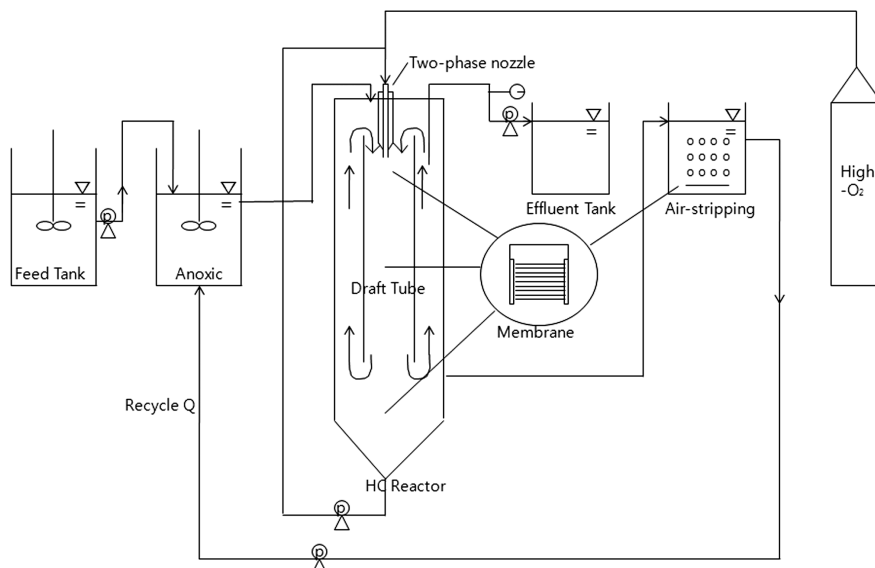


Fig. 1. Schematic illustration of membrane coupled pure oxygen high performance compact reactor (MPHCR).

L/hr 또는 12.5 mL/min의 여과가 이루어져야 한다. 따라서 0.03125 m² 분리막 모듈을 장착하고 정량펌프를 이용하여 일정유량(0.625 L/hr)을 토출하는 방식으로 20 LMH라는 특정 Flux를 유지하였다. 한계 Trans Membrane Pressure (TMP)는 30 kPa로 설정하였고(현대엔지니어링, 2010), TMP를 주기적으로 관찰하여 한계 TMP에 도달했을 시에는 막을 분리하여 3,000 ppm의 NaOCl에 4시간, 1N HCl에 1시간 침지시켜 약품세정을 실시하였다.

막간 차압의 증가는 막의 오염 속도를 나타내는 척도로 막간 차압의 증가 속도가 빠르다는 것은 막의 오염속도가 빠르다는 것을 의미한다. 본 실험에서 TMP는 약 30 kPa까지는 비교적 느린 속도로 증가하지만 30 kPa이상이 되면서부터는 TMP가 점프하는 현상을 보여 빠르게 측정 한계치인 60 kPa까지 오르는 현상을 나타내었다.

유입수는 COD부하율 2~10 kgCOD/m³·day 범위내에서 합성폐수를 제조하여 2일에 한번 씩 주입하였다. 합성폐수의 성상은 탄소주입원으로 글루코오스, 질소주입원으로는 황산암모늄, 그리고 인주입원으로는 인산이수소칼륨을 사용하였으며, 반응조 내부 산발효현상의 방지를 위해 버퍼로 중탄산나트륨을 주입하여 가능한 중성에 가깝도록 하였다. 합성폐수의 구체적인 성상은 다음 Table 2에 나타내었다.

일반적으로 박테리아 성장을 위한 최적의 pH는 6.5~7.5로 알려져 있으나 2 kgCOD/m³·day 이상의 COD부하율부터는 반응조 내부에 미생물이 높은 유기물부하에 의하여 유기산이 생성되고 또한 폐쇄형으로 제작된 반응조로 유기물 산화 시 생성된 이산화탄소가 다시 슬러지 내부로 녹아 들어감으로써 반응조 전체의 pH가 4~5의 산성을 나타내게 된다(강범희 등, 2009). 본 반응조에서도 이러한 문제가 발생함에 따라 이를 해소하기 위하여 합성폐수 주입시의 버퍼량을 2 kgCOD/m³·day 일 때 2,460 mg/L으로 적용해 본 결과 pH 7~8 내외를 나타내었으므로 이를 적용하여, COD 부하율 증가에 따라 버퍼량도 증가시켜 pH를 중성으로 조절하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 막오염 특성분석

2.2.1.1. 막오염 속도평가

막분리 공정에서의 막오염 속도는 유입 COD부하와 MLSS 농도 등에 따라 달라지게 된다. 따라서 유입 COD

부하율을 2, 4, 8, 10 kgCOD/m³·day로 단계적으로 증가시켜가며 실험을 실시하였고, 막모듈의 위치를 포기조 하단에서 중단, 상단, 탈기조로 변경해가며 운전함으로써 막모듈 위치에 따른 막오염 속도를 측정하여 보았다. 또한 선행연구를 참고하여 MLSS 농도에 따른 막여과 저항을 측정하였다(김종오, 2005; Lee et al., 2001).

2.2.1.2. 여과저항 분석실험

여과저항 측정시 Flux는 20 LMH를 유지하였고, 한계 TMP를 40 kPa로 설정하여 막여과압의 변화를 측정함으로써 여과저항을 측정하는 방식을 취하였다. 먼저, 사용하지 않은 새 멤브레인에 20 LMH로 증류수를 투과시켜 막자체의 여과저항인 R_m을 각각 측정하였으며, 화학세정 후 재생막의 특성을 파악하기 위해 동일한 방법으로 화학세정한 막을 테스트하였다(Chang and Kim, 2005; Kimura et al., 2005).

막여과 총저항(R_t)을 알아보기 위하여 MLSS 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 mg/L 농도별로 한계 TMP인 40 kPa를 기준으로 R_t를 측정하여 보았다. MBR 공정에서의 막오염은 Fig. 2에서와 같이 공극막힘(Fouling)과 막표면의 슬러지 케익층 형성으로 인한 막오염 두 가지로 구분될 수 있다(Meng et al., 2009). 파울링으로 인한 저항(R_f)을 알아보기 위하여 앞서 각각의 농도별 R_t 실험후 막표면의 슬러지 케익층을 스폰지로 제거하고 순수를 이용하여 여과시간 경과에 따른 TMP 변화를 측정하였다. 위의 측정값들을 식 (2)와 같이 산술하여 막표면의 슬러지케익층으로 인한 여과저항 값 R_c를 산출하였다.

$$R_t = R_c + R_f + R_m \quad (2)$$

$$R_c = \frac{\Delta P}{J_c} \cdot \eta \quad J_c: 20 \text{ LMH} \quad \eta = 1 \quad (3)$$

$$R_f = \frac{\Delta P}{J_f} \cdot \eta \quad J_f: 20 \text{ LMH} \quad \eta = 1 \quad (4)$$

$$R_m = \frac{\Delta P}{J_m} \cdot \eta \quad J_m: 20 \text{ LMH} \quad \eta = 1 \quad (5)$$

여기서, J = 막의 투과유속 (Flux)

Table 2. Composition of synthetic wastewater

Compound	Concentration (mg/L)			
	COD : 4,000 mg/L	COD : 8,000 mg/L	COD : 16,000 mg/L	COD : 20,000 mg/L
Glucose	3,750	7,500	15,000	18,750
(NH ₄) ₂ SO ₄	366.7	733.4	1,466.8	1,833.5
KH ₂ PO ₄	262.8	525.6	1,051.2	1,314
MgSO ₄ ·7H ₂ O	262.7	525.4	1,050.8	1,313.5
CaCl ₂ ·2H ₂ O	26.26	52.52	105.04	131.3
FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.34	2.68	5.36	6.7
MnSO ₄ ·H ₂ O	23.6	47.2	94.4	118
NaHCO ₃	2,460	4,920	9,840	12,300

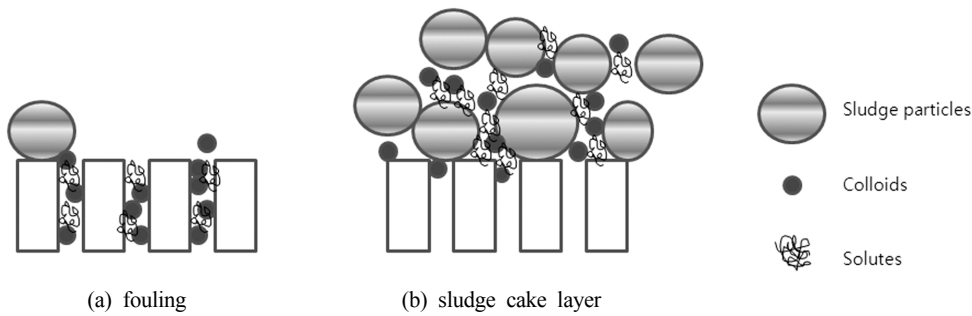


Fig. 2. Types of bio-fouling in MBRs (Meng et al, 2009).

- ΔP = 막간압력 (kPa)
- η = 점성계수 (Pa·sec)
- R_m = 막자체의 저항 (1/m)
- R_t = 막의 총저항 (1/m)
- R_f = Fouling으로 인한 저항 (1/m)
- R_c = 슬러지케익층으로 인한 저항 (1/m)

2.2.2. 막오염 원인 분석

막오염을 일으키는 슬러지의 물리적 특성을 알아보기 위하여 슬러지의 입도(Microtrac-S3500)와 점도(DV-II+Pro, Brookfield)를 측정하였으며, SEM(SEM -JSM-5400, TESCAN)과 EDS(EDS-INCAx-sight, TESCAN)를 이용해 막표면을 시각화하고 성분을 분석하여보았다. 또한 막오염 원인 물질로서 미생물이 분리, 용혈되면서 나오는 체외고분자물질인 Exo-cellular polymer(ECP)를 추출하였다. ECP는 다당류와 단백질 등으로 구성되어 있으며 막분리 공정에서 막오염의 원인이 되는 물질을 말한다. 다당류와 단백질을 정량하기 위해 다당류는 Dinitrosalicylic acid에 의한 비색법으로 측정하였고, 단백질은 BCA Protein Assay Kit를 이용하여 분석하였다(Azeredo et al., 1998; Nagaoka et al., 1996). 그 외 일반수질분석 항목인 COD, TN, TP 등의 분석은 Standard methods 분석방법을 사용하였다(APHA, 1992).

2.2.2.1. ECP 추출방법

ECP를 추출하기 위하여 Fig. 3과 같이 본 연구에 적용된 MPHCR 반응조 슬러지 100 mL를 3000 rpm으로 5분간 원

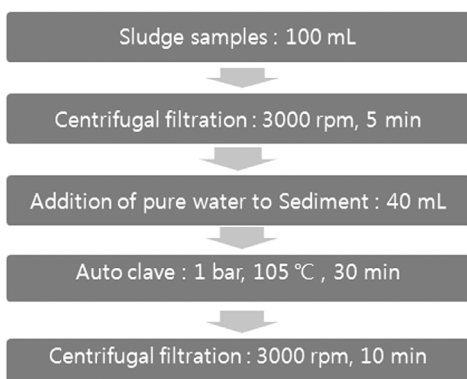


Fig. 3. ECP extraction procedure.

심분리한 후 상징수를 제거한 침전물에 증류수 40 mL를 첨가하여 알루미늄 호일로 밀봉한 후 가압멸균기에서 1기압, 105°C, 30분간 고압멸균하여 방냉한 후 다시 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 그 상징수를 분석에 사용하였다.

2.2.2.2. 다당류 측정방법

Dinitrosalicylic acid에 의한 비색법에 의해 다당류를 측정하였으며, 이는 알칼리성에서 3,5-dinitrosalicylic acid NO₂기를 NH₂기로 환원시켜 적갈색을 띄는 원리를 이용한 것이다. 4.5% NaOH용액 300 mL와 1% 3,5 Dinitrosalicylic acid 880 mL를 혼합 후 Rochelle염 255 g을 용해시켜 A용액을 제조하고, 10 g의 결정 Phenol을 10% NaOH용액 22 mL에 용해하고 물을 가하여 100 mL로 한 후 이 용액 69 mL에 NaHSO₃ 6.9 g을 녹여 B용액을 제조하였다. 제조된 A용액과 B용액을 혼합하여 만든 시약(A,B혼합용액) 3 mL를 Fig. 3에서 추출된 시료 1 mL와 혼합하여 25 mL 메스플라스크에 담아 끓는 수욕 중에 5분간 중탕한 다음 냉각시키고 증류수를 이용하여 메스플라스크를 25 mL까지 채운 후 550 nm에서 흡광도를 측정하였다.

2.2.2.3. 단백질 측정방법

BCA Protein Assay Kit를 사용하여 ECP 구성성분 중 하나인 단백질을 측정하여 보았다. BCA Protein Assay Kit를 이용한 단백질 측정원리는 두 분자의 BCA와 한 분자의 구리이온의 킬레이트화 반응에 의해 생성된 보라색의 product의 흡광도를 측정하는 것이다. 측정 시 Kit에 첨부된 BSA solution을 농도별로 희석하여 표준곡선을 만든 후 Fig. 3에서 추출된 시료 0.1 mL와 Kit에 첨부된 working solution 2 mL를 혼합하여 37°C, 30 min 배양한 후 562 nm의 흡광도에서 측정하였다.

2.2.2.4. SEM 및 EDS를 이용한 막표면 시각화 및 성분분석

막의 오염전후 변화를 알아보기위해 TESCAN사의 SEM-JSM-5400모델을 이용해 막표면을 이미지화해 보았다. 이때 SEM 촬영을 위한 막의 전처리에는 선행 연구보고서(삼성엔지니어링(주), 2000)를 참고하여 미생물 전처리방법과 동일하게 적용하였다.

먼저 2.5~3 mL 정도의 시료를 Cellulose Nitrate Membrane Filters를 이용하여 여과한 후 분리된 슬러지를 2.5% glutaraldehyde용액에 담가놓고 실온에서 2시간 방치하여 버퍼용

액으로 5분씩 washing을 2회 반복하여 실시하였다. 이후 1% OsO₄ 용액에 90분가량 넣어두었다가 50, 70, 80, 90, 100% 에탄올로 각각 1시간씩 탈수시킨 후 isoamyl acetate와 에탄올을 각각 0.5 : 1.5, 1 : 1, 1.5 : 0.5 비율로 섞어 만든 용액에 순서대로 1시간씩 담가놓았다가 마지막에 100% isoamyl acetate 용액에 1시간이상 담가 놓은 후 실온에서 건조시킨 후 SEM 촬영을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유입유기물 부하에 따른 막오염 특성

유입유기물 부하에 따른 막오염 특성을 알아보기 위해 Fig. 4와 같이 유입 COD 부하율을 2, 4, 8, 10 kgCOD/m³·day로 점차 증가시켜가며 TMP 변화를 살펴본 결과, Fig. 5와 같이 유입유기물 부하율 2 kgCOD/m³·day 일 때는 TMP가 30 kPa까지 오르는데 약 50여일 정도 걸렸던 반면, 부하율 4 kgCOD/m³·day 일 때는 TMP가 30 kPa까지 오르는데 약 20여일 정도 걸렸고, 부하율 8 kgCOD/m³·day 일 때

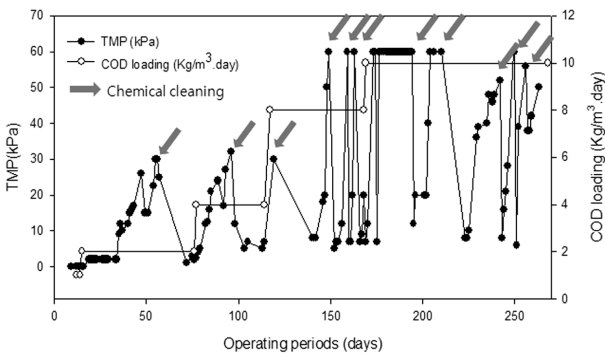


Fig. 4. Comparison of TMP according to COD concentration.

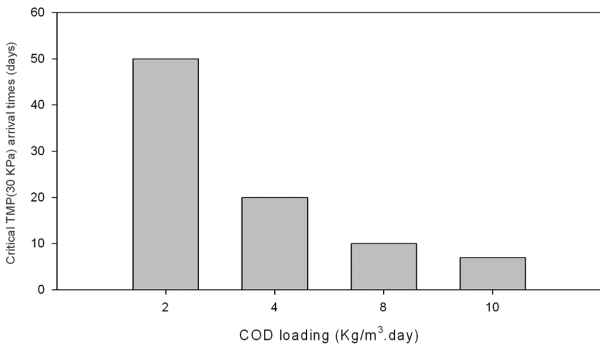


Fig. 5. Comparison of fouling velocity according to COD loadings.

는 TMP가 30 kPa까지 오르는데 약 10일 정도 걸렸으며, 본 반응조를 이용한 실험 시 가장 고농도의 부하율인 10 kgCOD/m³·day 일 때는 TMP가 30 kPa까지 오르는데 열흘이 채 걸리지 않는 모습을 보여 유입 COD 부하율이 두배 증가할수록 막오염 속도가 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이를 Table 3에 정의된 Fouling rate로 계산하여 보았을 때, 유기물 부하율이 두 배 증가 시 막오염율은 150~250% 증가하는 것으로 나타났으며, 투과 Flux는 반비례하여 30~60% 감소하는 것으로 나타났다.

3.2. MLSS 농도에 따른 막오염 특성

Fig. 6은 MLSS 농도에 따른 TMP변화를 보여주고 있다. MLSS는 5,000 mg/L에서 20,000 mg/L까지 변화하였는데, 이를 5,000~10,000 mg/L, 10,000~15,000 mg/L, 15,000~25,000 mg/L 세 개의 구간으로 나누어 각 구간별로 한계 TMP에 도달하는 시간과 Fouling rate를 Table 4에 나타내었다.

MLSS 농도가 막오염에 미치는 영향을 살펴보면 MLSS 5,000~10,000 mg/L 일 때 TMP가 30 kPa까지 오르는데 약 40여일 정도 걸렸고, MLSS 10,000~15,000 mg/L 일 때는 약 9일 정도 걸렸으며, MLSS 15,000~25,000 mg/L 범위 내에서는 약 4일만에 본 반응조 운전 시 설정한 한계 TMP인 30 kPa까지 올라 MLSS 농도가 증가함에 따라 막오염 속도가 매우 빨라지는 모습을 보였다.

각 MLSS 농도별 Fouling rate를 Table 4와 같이 계산하여 본 결과 5,000 mg/L일 때 한계TMP에 도달하는 시간이 약 40일로 Fouling rate 0.75였으며, MLSS 농도가 10,000 mg/L 이상으로 증가할수록 막오염 속도도 급격하게 증가하는 모습을 보여 MLSS 농도 15,000~25,000 mg/L일 때의 막오염은 MLSS 농도 5,000 mg/L일 때에 비해 약 10배 정도 빨리 오염되는 것으로 나타났다.

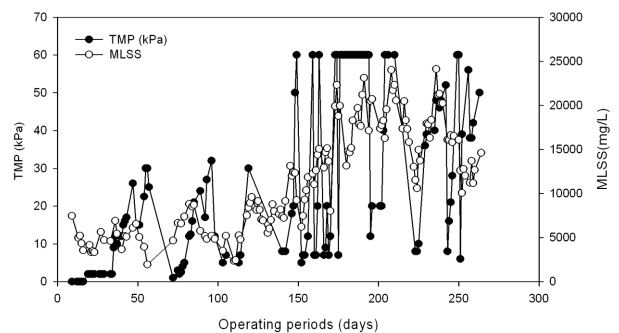


Fig. 6. Trans membrane pressure comparison according to MLSS concentration.

Table 3. Comparison of fouling rates according to COD loadings

Characteristics	COD loadings			
	2 kgCOD/m ³ ·day	4 kgCOD/m ³ ·day	8 kgCOD/m ³ ·day	10 kgCOD/m ³ ·day
Critical TMP (30 kPa) arrival times (day)	50	20	10	7
Fouling rate	0.6	1.5	3.0	4.3
Specific flux	33.3	13.3	6.7	4.7

※ Fouling rate = Critical TMP (30 kPa) / Critical TMP (30 kPa) arrival times (days)
 Specific flux = Flux (20 LMH) / Fouling rate

Table 4. Comparison of fouling rates according to MLSS concentration

Characteristics	MLSS (mg/L)			
	5,000~10,000	10,000~15,000	15,000~20,000	20,000~25,000
Critical TMP (30 kPa) arrival times (day)	40	9	4	4
Fouling rate	0.75	3.3	7.5	7.5
Specific flux	26.7	6.0	2.7	2.7

※ Fouling rate = Critical TMP (30 kPa) / Critical TMP (30 kPa) arrival times (days)
 Specific flux = Flux (20 LMH) / Fouling rate

본 MLSS 농도에 따른 막오염특성 실험에서 COD 부하를 고정시키고 MLSS 농도만을 변화시키면서 실험하는 것이 엄밀한 의미에서 MLSS 만의 영향을 파악할 수 있었지만 호기조건에서 고농도 유기부하의 처리한계를 파악하고자 하는 일차적 목적하에서 연속적으로 생물반응기를 운전하였기 때문에 MLSS와 COD 부하를 명확히 구분하여 실험을 수행하지는 못했지만 COD 유입부하율과 MLSS 농도에 따른 막오염율을 살펴보면 COD 유입부하율보다는 MLSS 농도가 막오염에 영향이 더 큰 것으로 판단된다. 이는 미생물이 적응하여 증식하면서 실제적으로 막투과성에 영향을 끼치는 ECP의 증가는 미생물량의 증가에 따라 좌우되기 때문이다. 차기철 등(2004)의 연구에 따르면 MLSS의 상승은 반응조 내의 ECP농도 상승을 유발시킨다고 보고한바 있으며, 본 실험에서도 미생물량 증가로 인한 ECP 농도의 상승이 막투과성 감소에 영향을 준 것으로 판단되었다.

3.3. 막모듈 위치에 따른 막오염 특성

막모듈의 위치에 따른 막오염 특성을 알아보기 위하여 Fig. 7과 같이 막모듈의 장착위치를 Draft tube 하단에서 Draft tube 중단으로, 다시 Draft tube 상단으로 변경해가며 TMP 변화를 관찰한 결과, 하단보다는 중단에, 중단보다는

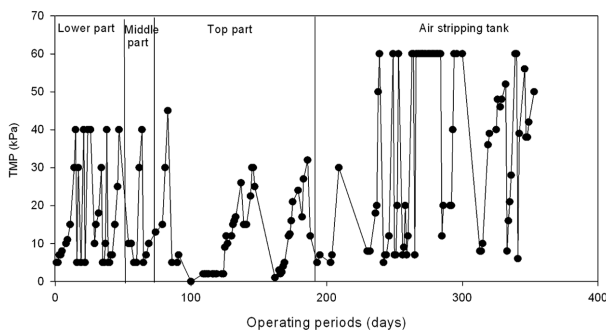


Fig. 7. Effect of membrane module locations (Critical TMP 30 kPa).

Table 5. Fouling rate comparison according to membrane locations

Characteristic of membrane fouling	Lower part in draft tube	Middle part in draft tube	Top part in draft tube	Air stripping tank (500 L/m ² ·min)
Critical TMP (30 kPa) arrival times (day)	5	6	28	7
Membrane fouling rate	6.0	5.0	1.1	4.3
Specific flux	3.3	4.0	18.2	4.7

※ Fouling rate = Critical TMP (30 kPa) / Critical TMP (30 kPa) arrival times (days)
 Specific flux = Flux (20 LMH) / Fouling rate

상단에 막모듈이 위치해 있을 때의 TMP 상승속도가 낮게 나타나 막모듈이 노즐에 가까울수록 막을 털어주는 전단효과가 커 막의 운전수명을 연장시키는 것으로 판단되었다.

Table 5에 나타난 바와 같이 Draft tube 상단위치의 막오염 속도는 하단위치의 1/6 정도이고, 중단위치의 1/5 정도를 나타냈으며 탈기조의 1/4 정도 막오염속도를 나타냈다. 탈기조는 전단력을 제공하는 물리력이 노즐에 의한 분사가 아니라 diffuser에 의한 공기방울이기 때문에 직접적인 비교에 한계를 가지고 있지만 막오염 속도에 대한 경향은 파악할 수 있었다.

3.4. 막여과 저항특성

3.4.1. 막자체 여과저항 특성(R_m)

사용하지 않은 새 막모듈과 사용중 한계TMP까지 올라서 약품세정을 한 막모듈에 각각 20 LMH로 증류수를 투과시켜 막자체의 여과저항인 R_m을 측정하였다. Table 6에 나타냈듯이 이 실험에서 새 막모듈은 TMP가 0인 상태가 약 20시간동안 지속된 반면, 기 사용 막모듈을 화학세정 후 동일조건에서 측정한 경우는 TMP 11인 상태가 지속되었다. 본 실험을 통하여 알 수 있는 것은 막의 재사용 빈도가 많아질수록 약품세정으로도 막오염이 완전히 회복되지 않고 막표면에 누적되어 막자체의 저항이 점차 증가한 것으로 볼 수 있었으며 보다 효율적인 세정방법의 연구가 필요하다고 판단된다.

Table 6. Membrane filtration resistance (R_m)

Characteristic	ΔP	R _m
Unused membrane	0	0
Used, after chemical cleaned membrane	11	0.55

※ $R_m = \frac{\Delta P}{J_m} \cdot \eta$ $J_m: 20 LMH$ $\eta = 1$

3.4.2. 막여과 총저항 특성(R_t)

막여과 총저항을 알아보기 위하여 MLSS 농도를 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 mg/L로 변화를 주어 Flux 20 LMH

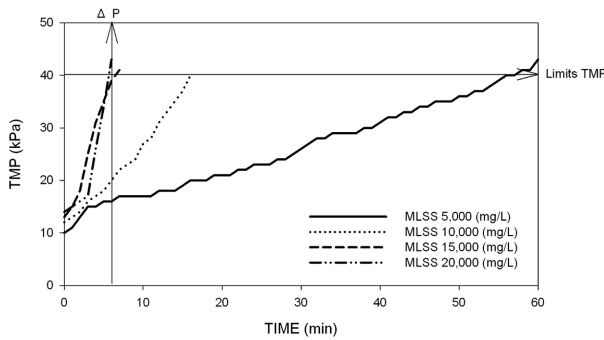


Fig. 8. Membrane filtration total resistance according to MLSS concentration (R_t).

Table 7. Membrane filtration total resistance according to MLSS concentration (R_t)

Concentration (mg/L)	ΔP	R_t
MLSS 5,000	16	0.8
MLSS 10,000	20	1.0
MLSS 15,000	38	1.9
MLSS 20,000	40	2.0

※ $R_t = \frac{\Delta P}{J_t} \cdot \eta$ $J_t: 20 \text{ LMH}$ $\eta = 1$

로 투과시켜 실험에서 정한 한계 TMP인 40 kPa에 오르는 시점을 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. MLSS 15,000~20,000 mg/L을 적용하여 총 저항을 측정했을 때, 실험시작 6분 만에 한계 TMP에 오르는 양상을 나타내었으며, 이때의 R_t 값은 Table 7에서 보는 바와 같이 MLSS 5,000일 때 0.8, 10,000일 때 1.0, 15,000일 때 1.9, 20,000 mg/L일 때 2.0으로, 미생물농도가 증가할수록 총 여과저항은 크게 증가하는 것으로 나타났다.

3.4.3. Fouling으로 인한 여과저항 특성(R_f)

파울링으로 인한 저항을 알아보기 위하여 앞서 각각의 농도별 R_t 실험 후 막표면의 슬러지 케익층을 스펀지로 제거하고 순수를 이용하여 TMP 변화를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 이때의 여과저항값인 R_f 는 Table 8에 나타낸 바와 같이 각각 MLSS 5,000 mg/L일 때 0.39, 10,000 mg/L일 때 0.5, 15,000 mg/L일 때 0.6, 20,000 mg/L일 때 0.6으로 나타나, 파울링으로 인한 여과저항은 총저항에 비해 크게 증가하지 않는 모습을 보였다.

3.4.4. 슬러지케익층으로 인한 여과저항 특성(R_c)

앞서 측정된 막여과저항값을 식 (2)에 대입하여 Table 9와 같이 막표면의 슬러지케익층으로 인한 여과저항 값 R_c 를 산출하였으며, 파울링으로 인한 여과저항보다는 슬러지 케익층으로 인한 여과저항이 더 큰 것으로 나타났다. R_c 는 MLSS가 5,000 mg/L일 때와 10,000 mg/L일 때 각각 0.42와 0.50이었으나 MLSS가 15,000 mg/L에서 1.30으로 MLSS가 15,000 mg/L인 경우보다 3배이상 증가한 것으로 보아 MLSS가 15,000 mg/L 이상에서 R_c 가 비선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

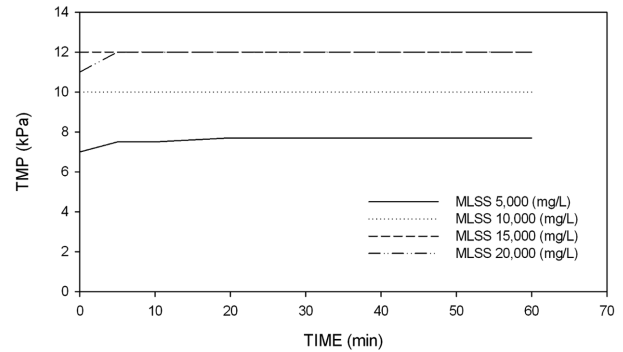


Fig. 9. Membrane filtration resistance caused by fouling (R_f).

Table 8. Membrane filtration resistance caused by fouling (R_f)

Concentration (mg/L)	ΔP	R_f
MLSS 5,000	7.7	0.39
MLSS 10,000	10	0.50
MLSS 15,000	12	0.60
MLSS 20,000	12	0.60

※ $R_f = \frac{\Delta P}{J_f} \cdot \eta$ $J_f: 20 \text{ LMH}$ $\eta = 1$

Table 9. Membrane filtration resistance caused by sludge cake (R_c)

MLSS (mg/L)	R_t	R_c	R_f	R_m
5,000	0.80	0.42	0.39	0
10,000	1.00	0.50	0.50	0
15,000	1.90	1.30	0.60	0
20,000	2.00	1.40	0.60	0

3.5. Biofouling 원인물질로서 ECP 성분분석

막오염에 영향을 미치는 미생물 대사산물은 크게 ECP, SMP(Soluble microbial products, 용해성 대사산물)로 나눌 수 있다. ECP는 막표면의 biofilm 형성, floc특성과 주로 관련지어지며 막오염을 유발하고, SMP는 주로 유출수 수질에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다. 이외에도 슬러지 점도 및 입도, 유입부하율에 따른 MLSS농도의 증가 등이 막공극 폐쇄와 막표면 슬러지 케익층 형성을 유발하는 것으로 나타났다(김시원 등, 2006; 차기철 등, 2004; 홍준호와 김선일, 2004). 막오염에 영향을 주는 Biofouling 원인물질로 ECP 분비특성을 알아보기 위하여 슬러지내외의 다당류와 단백질 정량을 실시하였다. 선행연구에 따르면 ECP는 다당류, 단백질, DNA, RNA 및 기타 세포잔류물 등으로 구성되지만, 주로 다당류와 단백질이 대부분이라고 보고되고 있다(Laspidou and Rittmann, 2002). 또한 ECP내의 다당류와 단백질의 농도는 SRT가 20일 일 때보다는 40일, 60일로 길어질수록 단백질의 농도가 증가하게 되며 이는 SRT가 길어짐에 따라 낮은 F/M비에 의해 이용가능한 탄소원인 미생물 플록내의 다당류의 농도가 줄어들게 되어 단백질의 농도비율이 증가하게 되는 것에 기인한다(신항식 등, 2002). 본 연구에서는 SRT 5일을 적용하여 운전하였고 이때의 ECP 농도를 Fig. 10과 같이 측정하여 본 결과 MLSS 10,000 mg/L 일 때 슬러지 내 다당류의 농도는

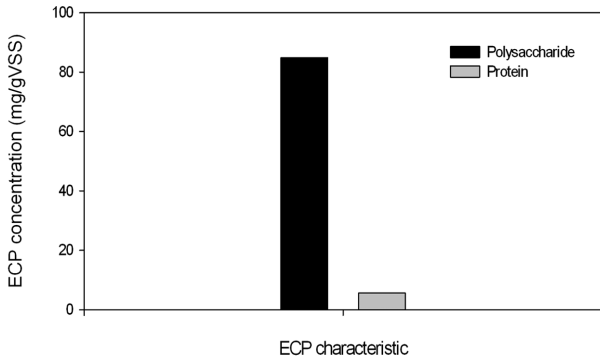


Fig. 10. Polysaccharide and protein content in the ECP.

85 mg/g VSS, 단백질의 농도는 5.7 mg/g VSS로 다당류와 단백질이 약 15:1의 비율로 존재하고 있는 것으로 나타났다.

3.6. 슬러지 입도

본 공정 슬러지의 입도를 분석한 결과 Fig. 11과 같이 일반 하수처리장의 슬러지 플록에 비해 MPHCR 공정 슬러지의 크기가 더 작게 분포하는 것으로 나타났다. 그 이유는 일반 활성슬러지 공정과 달리 MPHCR 공정에서는 노즐을 통해 슬러지가 분사되는 방식의 취하므로 슬러지 플록이 깨져서 크기가 작아지게 된 것으로 판단된다. 또한 일반 하수처리장의 슬러지 플록의 평균 입경은 62 μm 인 반면, MPHCR 공정의 슬러지 평균 입경은 22 μm 로 활성슬러지 플록에 비해 약 3분의 1 크기인 것으로 나타났다. 이와 같이 상대적으로 작은 슬러지 플록은 비표면적이 증가되어 산소와 유기물의 물질전달 속도를 증가시켜 유기물 제거효율을 높이는 효과를 나타내기도 하지만 막오염 역시 증가하는 결과를 나타낸 것으로 판단되어 이상노즐과 MBR을 함께 사용할 경우 막오염을 보다 효과적으로 제어할 수 있는 방법이 필요하다고 판단된다.

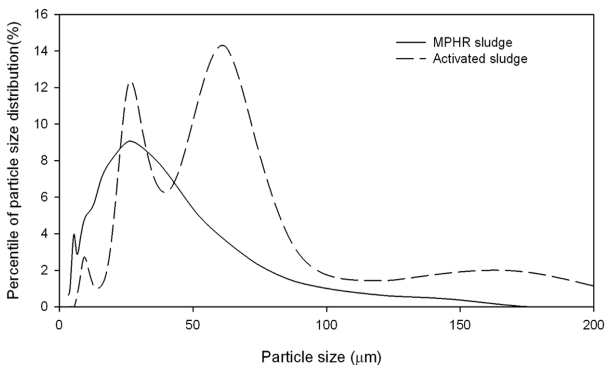


Fig. 11. Comparison of particle size distribution between MPHCR and activated sludges.

3.7. 슬러지 점도 분석

MLSS에 적정량 이상의 ECP가 존재하면 오히려 bio-flocculation에 방해가 되어 침강성이 불량해지면서 점도상승을 유발하여 막의 저항값을 증가시킨다. 본 MPHCR의 MLSS 농도 10,000, 15,000, 20,000 mg/L일 때의 점도를

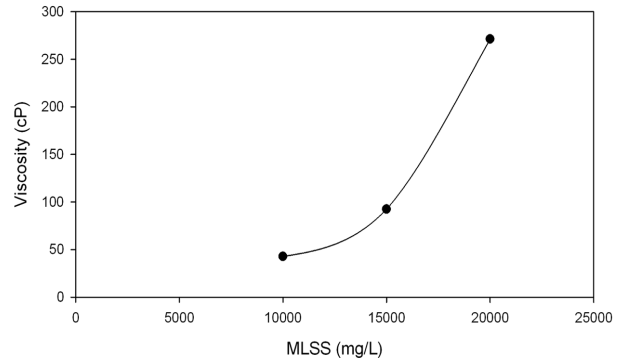


Fig. 12. Viscosity according to MLSS concentration.

Table 10. Viscosity comparison according to MLSS concentration

MLSS (mg/L)	10,000	15,000	20,000
Viscosity (cP)	42.7	92.4	271.2

측정하여본 결과 Fig. 12, Table 10과 같이 MLSS 농도 10,000~15,000 mg/L일 때에 비해 MLSS 15,000~20,000 mg/L일 때 점도가 급격히 상승한 것을 알 수 있었다. 이는 SMP와 ECP 축적농도가 점도의 변화와 밀접한 관계를 가지며, SMP 및 ECP 농도의 증가가 점도 상승을 유발하여 막투과 플럭스를 감소시킨다는 선행연구보고(차기철 등, 2004)와 일치한다. 고농도 유기물 부하조건과 고농도 미생물 농도 환경은 처리시설의 규모를 소형화시켜 경제적으로 이롭지만 점도의 증가는 액상에서의 전단효과를 감소시켜 분리막 오염속도를 증가시키는 반대급부 존재한다. 그러므로 고농도 유기성 폐수를 MBR로 처리할 경우 하수처리를 MBR로 하는 경우보다 적극적인 막오염 저감 방안이 강구되어야 할 것이다.

3.8. SEM 분석

막의 오염전후의 막표면 변화를 알아보기 위해 TESCAN사의 SEM-JSM-5400 모델을 이용하여 이미지화해 보았다. SEM 촬영 시 막의 전처리는 미생물 전처리 방법과 동일하게 적용하였다.

막오염 전의 막표면 이미지화를 위해 사용하지 않은 새 막을 이용하였고, 막오염 후의 막표면 이미지를 얻기 위해서는 사용 중 파울링이 생긴 막과 약품세정한 후의 막을 사용하였다. Fig. 13(a)의 이미지는 사용하지 않은 새 막의 표면이며, (b)는 사용 중 파울링이 생긴 막으로 막표면에 Biofilm이 형성되어있는 것을 볼 수 있다. Fig. 13(c)는 사용 중 파울링이 생긴 막을 약품세정한 후의 막표면의 이미지이다. 이미지에서 보여지듯이 막표면에 생성된 Biofilm이 약품세정 후에도 완전히 제거되지 않고 남아있는 모습을 볼 수 있다. 실제 실험실에서 반응조를 운전하면서 새 막 모듈을 설치했을 때의 막오염 속도에 비해 사용 중 약품세정 후 설치했을 때 막오염이 더 빨리 되었으며, 이처럼 완전히 제거되지 않은 Biofilm이 막오염을 가중시킨 것으로 판단된다.

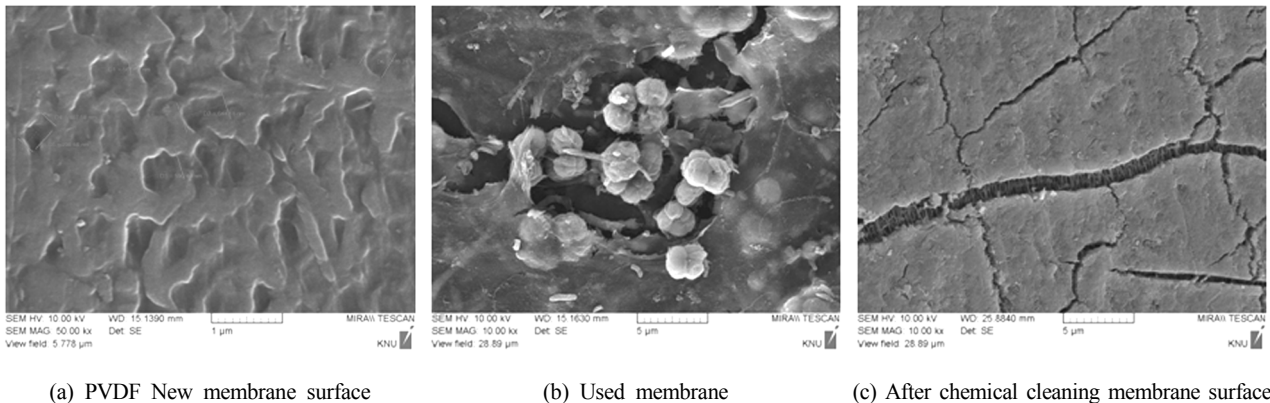


Fig. 13. Comparison of membrane surfaces of new membrane, used membrane, and chemical cleaning membrane.

4. 결론

- 1) MPHCR 공정에서의 평균 슬러지 입도는 일반 활성슬러지 공정의 슬러지에 비해 약 1/3 크기로 나타나, 이상 노즐을 통한 강한 순환 기류에 의한 Floc의 해체로 입자 크기가 감소한 것으로 나타났으며 이는 산소와 유기물의 물질전달속도는 증가시키지만 막오염도 증가시키는 효과가 있는 것으로 판단된다.
- 2) 고농도 유기물 부하 환경에서 유입 BOD부하율에 대한 막오염 특성을 보면 유입부하량 2배 증가 시 막오염 속도도 2배 이상 증가하는 것으로 나타났으며, MLSS 농도 2배 증가시의 막오염 속도는 5배 증가하는 것으로 나타나 10,000 mg/L 이상의 고농도 MLSS 조건에서의 막오염은 MLSS 농도에 민감하게 반응하였다.
- 3) 막모듈을 Draft tube 하단에서 Draft tube 중단, 상단, 탈기조로 장착위치를 변경해가며 TMP를 관찰한 결과, 하단보다는 중단에, 중단보다는 상단에 막모듈이 위치해 있을 때의 TMP 상승속도가 낮게 나타나, 막모듈이 노즐에 가까울수록 막을 털어주는 효과가 커 막의 수명을 연장시키는 것으로 판단되었다.
- 4) 막여과저항 측정결과, 막의 재사용 빈도가 많아질수록 약품세정으로도 투과유속이 완전히 회복되지 않아 여과저항이 증가하여 막오염 속도가 빨라지는 것으로 나타났으며, MLSS 5,000 mg/L부근에서는 슬러지 케익과 파울링에 의한 여과저항이 비슷하지만 MLSS 10,000 mg/L 이상의 고농도가 될수록 슬러지 케익에 의한 여과저항이 크게 증가하는 것으로 나타났다.
- 5) ECP 분비특성을 알아보기 위하여 다당류와 단백질 정량을 실시한 결과, MLSS 10,000 mg/L 일 때 슬러지 내 다당류의 농도는 85 mg/g VSS, 단백질의 농도는 5.7 mg/g VSS로 다당류와 단백질이 약 15:1의 비율로 존재하고 있는 것으로 나타났으며 막오염 유발의 주요성분은 다당류 성분인 것으로 판단된다.

사 사

이 연구는 2010년 공주대학교 산학협력단 자체학술과제와 환경부 “2010년 차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)”의 연구지원을 받아 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 강문선, 안원영, 임성균, 최광호(2000). MBR(Membrane Bioreactor)을 이용한 침출수의 처리사례(Pilot scale). 공동연구 학술발표회 논문집, 한국물환경학회·대한상하수도학회, pp. 279-282.
- 강범희, 임경호, 이상민(2009). 고부하 유기성 폐수처리를 위한 분리막 결합형 순산소 고효율 포기장치의 총괄 산소전달효율 평가. 수질보전 한국물환경학회지, 26(1), pp. 81-88.
- 김규진, 윤성훈(2001). Membrane Bioreactor(MBR)를 이용한 오·폐수 처리. 공업화학회지, 12(3), pp. 239-248.
- 김시원, 박성진, 이의신, 홍승모, 민경석(2006). 중력여과 방식의 MBR을 이용한 하수처리에서 HRT변화에 따른 EPS의 거동과 막오염에 대한 영향. 수질보전 한국물환경학회지, 22(5), pp. 865-870.
- 김종오(2005). 하·폐수 고도처리 및 핵심요소기술; 혐기성 막분리와 오존처리를 병용한 자원회수형 하·폐수 슬러지 처리 시스템의 실용화. LC9200607041159. 환경부.
- 삼성엔지니어링(주)(2000). BAF 기술을 활용한 유기물 및 질소인 동시제거 공정 기본설계 기술 개발. 99-NE-02-07-A-02. 과학기술부.
- 신항식, 이원태, 강석태, 남세용, 정형석(2002). 슬러지특성이 MBR공정의 막오염에 미치는 영향. 대한환경공학회지, 24(5), pp. 879-887.
- 심현술, 정철우, 손희중, 손인식(2007). 막의 재질에 따른 막오염 특성 및 물리·화학적 세척의 영향. 한국화학공학회지, 45(5), pp. 500-505.
- 안장진, 서인석(2004). 국내·외 하수고도처리공정 개발현황 및 특징분석. 상하수도분과위원회 연구과업보고서, 한국수자원공사.
- 장형석, 서준원, 강기훈(2005). 분리막 및 담체 혼합공정에서 유기물질 및 막오염 저감특성. 공동연구 학술발표회

- 논문집, 한국물환경학회·대한상하수도학회, pp. 329-332.
- 차기철, 유영욱, 김동진, 유익근(2004). MBR 공정에서 유기물 부하율의 변화에 따른 SMP와 ECP의 거동. *대한환경공학회지*, **26**(2), pp. 211-218.
- 현대엔지니어링 환경부(2010). http://www.hants.co.kr/sub03/03_1_1_2.htm/.
- 홍준호, 김선일(2004). SM-SBR 공정과 MBR 공정의 막 여과 특성에 관한 비교. *화학공학의 이론과 응용*, **10**(1), pp. 628-631.
- 황병국, 이정학, 장인성(2005). MBR 공정에서 막오염완화제가 슬러지 특성과 막오염에 미치는 영향. *응용화학회지*, **9**(2), pp. 301-304.
- APHA. (1992). *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed., AWWA and WEF.
- Azeredo, J., Oliveira, R., and Lazarova, V. (1998). A new method for extraction of exopolymers from activated sludges. *Water Science & Technology*, **37**(4-5), pp. 367-370.
- Chang, I. S. and Kim, S. N. (2005). Wastewater treatment using membrane filtration-effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochemistry*, **40**, pp. 1307-1314.
- Chu, L. and Li, S. (2006). Filtration capability and operational characteristics of dynamic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, **51**(2), pp. 173-179.
- Khan, S. J., Ilyas, S., Javid, S., Visvanathan, C., and Jegatheesan, V. (2010). Performance of suspended and attached growth MBR systems in treating high strength synthetic wastewater. *Bioresource Technology*, Elsevier Ltd.
- Kimura, K., Yamato, N., Yamamura, H., and Watanabe, Y. (2005). Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, pp. 6293-6299.
- Lapidou, C. S. and Rittmann, B. E. (2002). A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research*, **36**(11), pp. 2711-2720.
- Lee, S. M., Jung, J. Y., and Chung, Y. C. (2001). Novel method for enhancing permeate flux of submerged membrane system in two-phase anaerobic reactor. *Water Research*, **35**(2), pp. 471-477.
- Meng, F., Chae, S. R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H. S., and Yang, F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, **43**, pp. 1489-1512.
- Nagaoka, H., Ueda, S. M., and Miya, A. (1996). Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Water Science & Technology*, **34**(9), pp. 165-172.
- Yeon, K. M., Park, J. S., Lee, C. H., and Kim, S. M. (2005). Membrane coupled high-performance compact reactor: A new MBR system for advanced wastewater treatment. *Water Research*, **39**, pp. 1954-1961.