

막결합형 활성슬러지 시스템에서의 막오염 유발 인자

장인성 · 이정학*

호서대학교 공과대학 환경공학과
*서울대학교 공과대학 응용화학공학부

(1999년 9월 13일 접수, 1999년 11월 3일 채택)

Factors Affecting Membrane Fouling in Membrane Filtration of Activated Sludge

In-Soung Chang · Chung-Hak Lee*

Department of Environmental Engineering, Hoseo University
**School of Chemical Engineering, Seoul National University*

ABSTRACT

The coupling of an activated sludge reactor with a membrane unit, i.e., Membrane Coupled Activated Sludge (MCAS) system offers several advantages over conventional process. But the major hurdle in the extensive use of this process is the continuous reduction of permeation flux caused by membrane fouling. The aim of this study is to investigate membrane fouling characteristics in the MCAS process. During crossflow ultrafiltration(CFUF) of activated sludge, floc size decreased abruptly at the beginning of operation and thereafter decreased continuously and gradually. The floc size changed from 100~200 to 6~8 μm depending on recirculation velocity. This floc breakage played a key role in rapid increase of R_c (cake layer resistance), which led to flux decline. The floc breakage stimulated biomass to release EPS(Extracellular Polymeric Substance) which has been known to be one of the major membrane foulants. The amounts of EPS before and after CFUF were 266 and 405(VS mg/MLSS g), respectively. The rise up of EPS concentration was another factor affecting flux decline in MCAS system.

Key Words : Activated Sludge, Extracellular Polymeric Substance, Floc Size,
Membrane Fouling

요 약 문

막결합형 활성슬러지 공정은 막오염으로 인한 플럭스 감소 때문에 시스템의 경제성과 효율성이 떨어지는 문제점을 지니고 있어 막오염에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 한외여과막과 결합된 활성슬러지 시스템을 운영하면서 막오염 유발 인자를 규명하고자 하였다. 활성슬러지 공정의 운전 초기에 급격한 플록 크기 감소와 동시에 급격한 플럭스 감소가 관찰되었다. 초기 플럭스 감소현상은 활성슬러지 플록의 입자 크기 감소로 인한 케이크 저항의 증가가 주요 원인이었다. 이것은 운전시간에 따른 각 여과 저항값을 측정하여 확인하였다. 또한, 플록 해체로 인하여 EPS 양이 운전 전보다 약 150 % 가량 증가한 것을 볼 때 EPS 양의 증가가 케이크 저항 증가의 또 다른 원인이 될 수 있음을 제시하였다.

주제어 : 막오염, 막결합형 활성슬러지 시스템(MCAS), 세포외 고분자물질(EPS), 플록 크기

1. 서 론

오·폐수 처리에 널리 사용되고 있는 활성슬러지 공정은 대표적인 생물학적 수처리 방법이다. 그러나 폭기조에서 오염물질을 제거하여 그 역할을 충분히 수행하였다 하더라도 2차 침전조에서 슬러지 팽화(bulking)와 같은 현상이 발생하여 고·액 분리가 제대로 수행되지 않는다면 유출수의 수질이 악화되는 문제가 발생한다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해서 등장한 것이 침전조를 분리막 모듈로 대체한 막결합형 활성슬러지 시스템이다. 분리막을 사용하면 완벽한 고·액 분리를 통해 높은 처리 효율을 얻을 수 있으며, 자산화 과정이 활발해져 슬러지 발생량이 감소하며 질산화 효율도 증가한다. 또한 시스템이 콤팩트해져 사용 부지의 절감을 꾀할 수 있는 등 여러 가지 장점이 있어서 최근 들어 오·폐수 처리 및 중수도 시스템에 많이 이용되고 있다.¹⁻³⁾

그러나 막결합형 활성슬러지 시스템의 다양한 장점에도 불구하고 광범위한 도입이 제한되고 있는 이유는 막오염(membrane fouling) 문제가 충분히 해결되고 있지 않기 때문이다. 즉, 운전시간이 증가할수록 단위시간당 유출수량 즉, 플럭스(flux)가 크게 감소하여 이 시스템의 경제성과 효율성을 떨어뜨리고 있기 때문이다.⁴⁾ 따라서 분리막의 플럭스를 회복시키기 위하여 주기적으로 분리막을 세척하거나 분리막을 교체하여야 하는데 이 작업은 많은 인력과 시간이 소모되고 운영비를 증가시킨다. 또한 화학약

품에 의한 빈번한 세척은 2차 오염을 유발하는 문제점도 존재한다.

막오염에 영향을 미치는 인자는 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있다.⁵⁾ 첫 번째 인자로는 사용되는 분리막의 재질, 세공크기, 공극률 및 소수성 정도 등과 같은 분리막 자체의 특성이다. 두 번째로는 분리막 모듈의 운전조건으로서 막투과 압력, 온도, 막면 유속 등과 같은 운전 변수들이다. 세 번째는 여과 대상 물질의 물리화학적 특성이다. 즉, 투과액의 유기물 농도, 현탁고형물 농도, 입자분포, 전하량, 이온세기(ionic strength) 등이 이에 속한다.

이러한 인자들이 막오염에 미치는 영향에 관한 연구를 많은 사람들이 수행해 왔으나 막결합형 활성슬러지 시스템은 살아있는 유기체인 미생물을 여과하는 공정이므로 위에서 언급한 요인 이외에도 막오염에 영향을 미치는 다른 인자들이 존재한다. 이를테면, 활성슬러지가 분비하는 세포외 고분자물질(EPS, Extracellular Polymeric Substance)이 중요한 막오염 유발인자로 지적되고 있다.⁶⁻⁹⁾ 또한 활성슬러지의 플록 구조와 플록의 크기 역시 중요한 막오염 변수로 인식되고 있다.¹⁰⁾ 막결합형 활성슬러지 시스템에서는 이와 같이 생물학적인 인자가 중요하게 작용하기 때문에 일반적인 막오염 이론으로는 해석하기 어려운 것들이 존재한다.

본 연구에서는 막결합형 활성슬러지 시스템에서의 막오염 메커니즘을 규명하여 플럭스 감소 문제를 해결하는데 그 목적이 있다. 특히 막오염에 영향을

미치는 여러 가지 물리화학적, 생물학적인 인자를 정량적으로 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 활성슬러지의 배양

활성슬러지는 하수처리장에서 채취하여 실험실로 운송한 후에 합성폐수로 순유시켜 배양하여 사용하였다. 합성폐수는 글루코오스(glucose)를 주탄소원으로 하고 황산암모니움(ammonium sulfate)을 주질소원으로 하였다. 그 외에 미생물의 생장에 필요한 영양 물질을 공급하기 위해서 bactopectone과 yeast-extract를 첨가하였다. 인공폐수를 조제하기 위한 여러 가지 물질들을 멸균기로 120℃, 1기압 하에서 20분간 멸균한 후에 농축 용액을 만들어 4℃에서 보관하여 희석하여 사용하였다.

2.2. 막결합형 활성슬러지 시스템

본 연구에 사용된 실험 장치를 Fig. 1에 도시하였다. 활성슬러지조는 원통형 아크릴로 유효 부피는 10 l이었다. 펌프의 사용으로 인한 온도의 상승을 방지하기 위하여 활성슬러지조 내부에 온도 조절기가 부착된 냉각기를 설치하였다. 막모듈은 아크릴로 제작된 평판형이었고, 모듈 전후에 설치된 밸브를 이용하여 막 투과 압력(17 psi)을 조절하였다. 활성

슬러지의 순환 및 가압에는 로타리 방식의 펌프(Eicoflex, Nikkiso Eico, Japan)가 사용되었다.

배지의 공급은 연동 펌프를 이용하여 연속적으로 주입하였다. 막 여과수의 플럭스는 저울을 이용하여 자동측정하였으며 타이머로 조정되는 솔레노이드 밸브를 이용하여 일정 시간 모아진 여과수를 활성슬러지조 상단에 위치한 여과수 분주기(permeate distributor)로 보냈다. 여과수 분주기에 모아진 여과수는 배지로 주입되는 양만큼 연동 펌프를 통해 시스템 외부로 배출하였고 나머지 여과수는 활성슬러지조 내부로 다시 반송하여 활성슬러지조의 부피를 일정하게 유지하였다.

사용된 분리막은 한외여과막(IRIS 3038, Rhône-Poulenc, France)으로서 분리막의 특성은 Table 1과 같다. 교반-셀(stirred-cell, 8200, Amcon) 장치와 다음 식과 같은 직렬 여과 저항 모델(resistance-in-series model)¹¹⁾을 이용하여 각 저항값을 산출함으로써 막오염 정도를 정량화하였다.

$$J = \Delta P_T / \eta (R_m + R_c + R_f)$$

ΔP_T 는 교반-셀 실험에 사용한 압력이고 η 는 투과되는 물의 점도이다. 분리막 자체의 저항(R_m)은 초순수를 투과시켜 얻은 플럭스($J_{f,w}$)자료로부터 구할 수 있다. 활성슬러지 용액을 투과하여 플럭스(J)를 측정하고 이후에 분리막 표면에 쌓인 케이크층을 제거한 후 또 다시 순수 플럭스($J_{f,w}$)를 측정한다. 막 내부오염 저항(R_i)과 케이크 저항(R_c)은 J 값과 $J_{f,w}$ 값으로부터 구할 수 있다.

2.3. 분석법

모든 분석은 Standard Methods¹²⁾법에 의거하여

Table 1. Characteristics of IRIS 3038 ultrafiltration membrane

Molecular Weight Cut Off	20,000 Dalton
Material of Skin Layer	PAN(Poly Acrylo-Nitrile)
Contact Angle with Water(θ)	55°

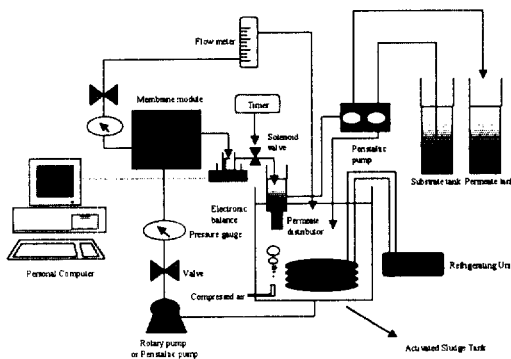


Fig. 1. Schematic diagram of membrane coupled activated sludge system.

실행하였다. 활성슬러지 플록의 입자 크기는 레이저 광 산란에 의하여 입자크기를 측정하는 입도 분석기 (Mastersizer/E, Malvern, U.K)를 사용하여 측정하였다. 활성슬러지 플록의 EPS 양 측정은 Chang 과 Lee⁶⁾의 방법을 따랐다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성슬러지 플록의 크기 변화

Fig. 2에 운전 시간 경과에 따른 활성슬러지 플록의 크기 분포를 도시하였다. 운전초기 약 100 μm 을 정점으로 분포한 플록크기가(Fig. 2a) 운전시간에 따라 크기감소가 일어나 약 18시간 후에는 20 μm 부근의 입자들이 가장 많이 존재하는 것을 보여주고 있다(Fig. 2b). 시간이 경과함에 따라서 입자의 분포가 서서히 작은 쪽으로 이동하여 약 10 μm 을 정점으로 분포하고 있음을 볼 수 있다(Fig. 2c, 2d, 2e, 2f). 또한 약 123 시간 이후에는 초기에 100 μm 부근의 크기를 가지고 있던 입자들은 거의 없어진 것을 알 수 있다(Fig. 2e, 2f).

Fig. 3에는 운전시간에 따른 평균 입자 크기의 변화를 도시하였다. 운전초기에는 입자의 평균크기가 100 μm 이지만 5시간 이내에 20 μm 정도로 급격히 작아졌고 약 180시간 이후부터는 6~8 μm 의 입자 크기를 보이고 있으며 더 이상 크기가 감소하지 않았다. 이와 같이 입자 크기가 작아지는 것은 활성슬러지 플록이 부분적으로 해체되는 것을 의미하며, 이는 십자흐름에서 발생한 전단력이 플록(floc)에

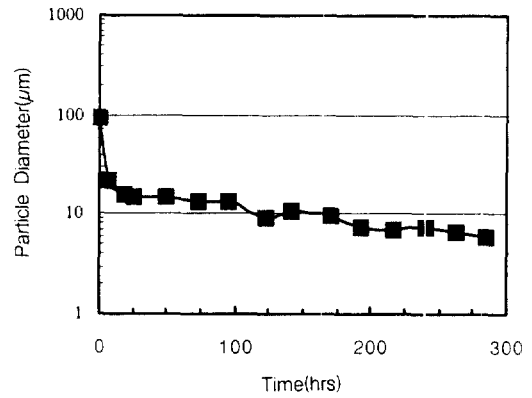


Fig. 3. Variation of average floc size during cross-flow ultrafiltration of activated sludge.

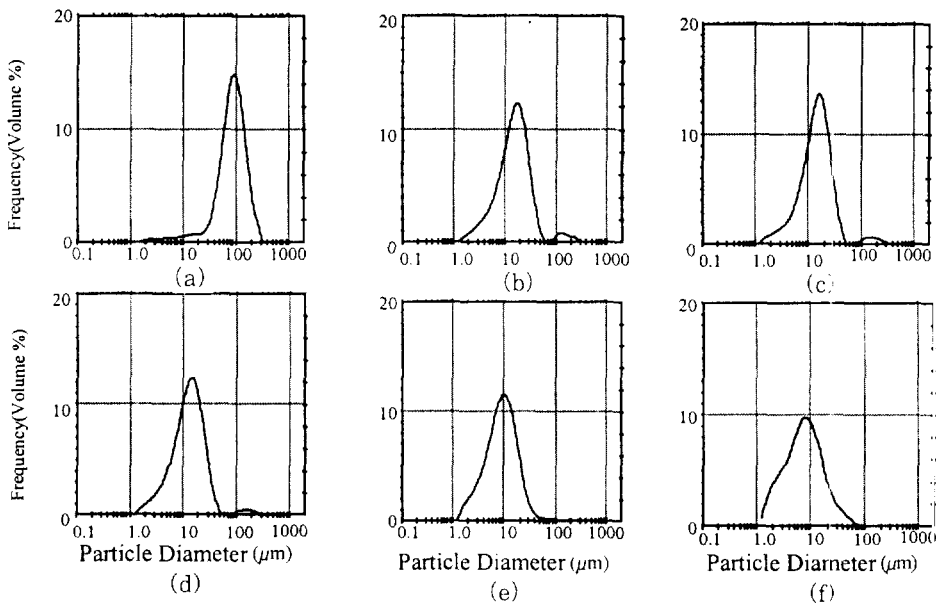


Fig. 2. Variation of floc size distribution of activated sludge according to operation time: (a) 0hr, (b) 18hr, (c) 50hr, (d) 73hr, (e) 123hr, (f) 241hr.

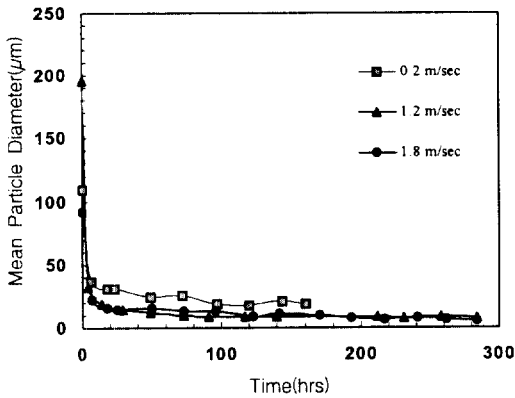


Fig. 4. Effect of fluid velocity on floc size during cross-flow ultrafiltration of activated sludge.

가해지기 때문이다.

또한, 평판형 막모듈 내에서의 유속 변화에 따른 입자크기의 변화를 관찰하였다(Fig. 4). 본 실험장치에서는 유속이 0.2 m/sec일 때는 레이놀즈수 (N_{Re})가 800으로써 층류흐름(laminar flow)이었고, 유속이 1.2와 1.8 m/sec일 때는 N_{Re} 이 각각 4,600과 6,900으로 난류흐름(turbulence flow) 영역에 속한다. 유속이 낮은 0.2 m/sec일 때는 시간이 경과해도 활성슬러지의 입자 크기가 20 μm 이하로 감소하지 않았으나 유속이 1.2 m/sec와 1.8 m/sec인 경우에는 정상상태에서 입자 크기가 12~15 μm 으로서 크게 감소하였다. 유속 1.2와 1.8 m/sec를 비교하면 입자 크기 감소에 큰 차이를 보이지 않고 있다. 즉, 어느 정도의 유속 이상이 되면 활성슬러지의 플록이 해체되는 정도가 동일하게 작용한다는 것을 알 수 있다. 결국 유속에 따른 전단력과 정상상태에서의 플록 크기 사이에는 밀접한 관계가 있음을 뜻한다.

3.2. 플록 해체와 플럭스 감소

막결합형 활성슬러지 시스템의 운전에 따른 플럭스 변화를 Fig. 5(A)에 제시하였다. 운전시간이 경과함에 따라 플럭스가 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 운전 초기에 급격한 플럭스 감소를 보이는데, 이는 운전초기에 급격한 플록 크기 감소 현상과 무관하지 않다. 그러나 이와 같은 초기의 급격한 플럭스

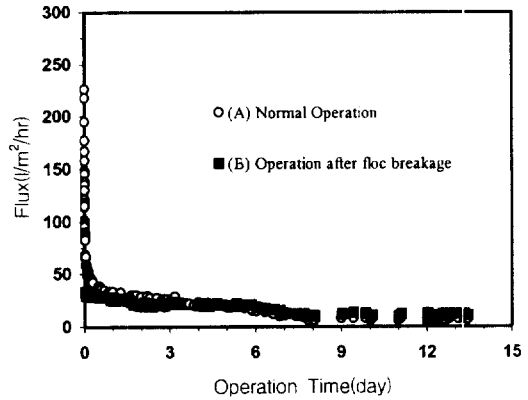


Fig. 5. Flux declines during CFUF of activated sludge with and without pretreatment.

감소가 과연 활성슬러지 플록의 크기 감소만으로 나타난 현상이라고 단정할 수는 없다. 왜냐하면 용질의 입자 크기가 변화하지 않았어도 초기에는 농도분극(concentration polarization) 현상과 같은 다른 이유로 인해 플럭스 감소 현상을 보일 수 있기 때문이다.

결국 운전초기의 급격한 플럭스 감소는 플록 크기 감소로 인한 결과라는 것을 증명하기 위해서는 활성슬러지의 입자 크기가 충분히 작아진 상태에서 운전을 시작하여 위의 결과와 비교해 볼 필요가 있다. 따라서 배양중인 활성슬러지조를 막결합형 활성슬러지 시스템의 순환 펌프에 연결하여 미리 활성슬러지의 평균 입자 크기를 약 20 μm 정도로 충분히 감소시킨 후에 연속운전을 수행하였다. 물론 이 때의 운전 조건은 앞에서 수행한 연속운전의 경우와 동일하게 하였다. 이 때의 플럭스 감소 경향을 Fig. 5(B)에 나타내었다. 그림의 A와 B를 비교하면 운전초기에는 플럭스 차이가 나지만 이 시간 이후의 플럭스는 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 두 가지 경우에 존재하는 차이점은 운전초기의 활성슬러지 입자 크기뿐이다. 따라서 운전 초기에 발생한 급격한 플럭스 감소는 활성슬러지의 입자 크기 감소에 의한 케이크 저항의 증가 때문이라고 생각할 수 있다. 왜냐하면 막결합형 활성슬러지 시스템에서 발생하는 플럭스 감소는 대부분 분리막 표면에 쌓이게 되는 케이크층 때문인 것으로 알려져 있기 때문이다.^{6,7,10)}

3.3. 여과저항

플럭스 감소의 원인으로 추정되는 케이크 저항을 정량화하기 위하여 여과저항 측정실험을 수행하였다. 막결합형 활성슬러지 시스템에서는 운전시간에 따라 각 여과저항이 변한다. 이를테면 케이크층의 발달로 인한 R_c 의 증가와 분리막 세공 내부의 오염으로 인한 저항(R_f)의 증가를 예로 들 수 있다. 그러나 막결합형 활성슬러지 시스템을 운전하고 있는 중에는 R_c 와 R_f 값의 변화를 관찰할 수 없다. 따라서 연속운전 도중에 활성슬러지를 채취하여 교반-셀 실험을 수행함으로써 연속운전에 따른 각 저항값의 변화 추이를 살펴보았다.

운전 시작 후 26, 192, 260시간에서 채취한 활성슬러지의 저항값들을 Table 2에 제시하였다. 케이크 저항(R_c)이 운전 초기에 급격히 증가하였으며 이후 계속하여 전체 저항을 주도하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 운전 초기에 활성슬러지 플록의 입자 크기가 급격히 감소함에 따라 케이크 저항이 크게 증가했기 때문이다. 운전시간이 경과함에 따라 활성슬러지 플록 크기 감소율이 저하되었던 것처럼 R_c 값도 증가율이 둔화되고 있음을 알 수 있다.

R_c 값이 증가하는 또 다른 이유는 활성슬러지의 EPS 때문이다. EPS는 활성슬러지 플록을 구성하

도록 하는 가교역할을 하며 플록 내부와 표면에 존재하는 고분자 물질이다. 그러나 활성슬러지를 여과할 경우에는 플록 내부의 빈 공간을 채우거나 플록 표면에 위치하여 여과저항으로 작용하는 것으로 알려졌다.^{6,7)} 따라서 활성슬러지 플록이 전단력에 의해 해체되면 EPS는 플록 표면으로 노출되어 여과저항을 증대시키는 역할을 하게 된다. 또는 활성슬러지 미생물이 플록 해체에 대응하기 위하여 EPS를 더 많이 분비하여 여과저항을 증가시킨다고 사료된다. 이와 같은 가정을 확인해 보기 위해서 운전 전후의 EPS 양을 측정하여 보았는데(Table 3), 운전 전에 비하여 약 150 % 가량의 EPS 양의 증가를 보였다. 결론적으로 막결합형 활성슬러지 시스템의 플럭스 감소 요인으로 플록크기 감소로 인한 케이크 저항 증가와 더불어 플록 해체에 따른 EPS양의 증가를 지목할 수 있다.

내부 막오염 저항(R_f)이 전체 저항값에 미치는 영향은 아주 미미하나 운전 전에 비해 상당히 증가한 것을 알 수 있다. R_f 값의 증가는 활성슬러지 플록이 해체됨에 따라 플록 내부에 있던 다당류와 단백질이 주성분인 EPS와 여러 가지 대사 산물들이 플록 외부로 배출되어 막 내부오염 물질로 작용하였기 때문인 것으로 추측된다.

Table 2. A series of resistances during ultrafiltration of activated sludge

Operation Time(hr)	Floc Size (μm)	R_m	R_c	R_f	R_t
			(10 ¹¹ × m ⁻¹)		
0	197	11	26	0.7	38
26	17	12	510	2.3	524
192	9	12	1108	4.1	1124
260	8	13	1232	4.7	1249

Table 3. EPS contents before and after cross-flow ultrafiltration of activated sludge

	EPS contents	
	Range (VS mg/MLSS g)	Average (VS mg/MLSS g)
Before CFUF	238 ~ 291	266
After CFUF	295 ~ 540	405

4. 결 론

막결합형 활성슬러지 시스템의 운전 초기에는 급격한 플록 크기 감소가 발생하며 이로 인해 급격한 플럭스 감소가 발생하는 것을 실험적으로 확인하였다. 초기 플럭스 감소현상은 활성슬러지 플록의 입자 크기 감소로 인한 케이크 저항의 증가로 설명할 수 있었다. 회분식 교반-셀을 이용하여 운전시간에 따른 각 저항값들을 측정함으로써 케이크 저항의 변화를 정량화하였다. 또한, 플록 해체로 인하여 EPS 양이 운전 전보다 약 150 % 가량 증가하였다. 따라서 EPS 양의 증가가 케이크 저항(R_c) 증가와 함께 막 내부오염 저항(R_f)의 원인임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Suwa, Y., Suzuki, T., Toyohara, H., Yamagishi, T. and Urushigawa, Y., "Single-stage, single sludge nitrogen removal by an activated sludge process with cross flow filtration," *Water Research*, **26**, 1149~1157(1992).
2. Chiemchaisri, C., Wong, Y. K., Urase, T., and Yamamoto, K., "Organic stabilization and nitrogen removal in a membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment," *Filtration & Separation*, 247~252(1993).
3. Yamamoto, K., Hissa, M., Mahmood, T. and Matsuo, T., "Direct solid liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank," *Wat. Sci. & Tech.*, **21**, 43~54(1989).
4. Tardieu, E., Grasmick, A., Geaugey, V. and Manem, J., "Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment," *J. Membrane. Sci.*, **147**, 1~12(1998).
5. Chang, I. S., Choo, K. H., Yoon, S. H. and Lee, C. H., "Membrane Fouling Mechanisms in Membrane Coupled Bioreactor," *Proceedings of Korea-Australia Joint Symposium*, Seoul, Korea, April, pp. 231~246 (1994).
6. Chang, I. S. and Lee, C. H., "Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system-The effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling," *Desalination*, **120**, 221~233(1998).
7. Kim, J. S. and Lee, C. H., "Comparison of ultrafiltration characteristics between activated sludge and BAC sludge," *Water Research*, **32**, 3443~3451(1998).
8. Hodgson, P. A., Leslie, G. L., Schneider, R. P., Fane, A. G., Fell, C. J. D. and Marshall, K. C., "Cake resistance and solute rejection in bacterial microfiltration: The role of the extracellular matrix," *J. Membrane Sci.*, **79**, 35~53(1993).
9. Mukai, T., Murakami, K., Widjaja, K., Takimoto, T., Kohno, T. and Okada, M., "Ultrafiltration behaviour of extracellular and metabolic products in activated sludge system with UF separation process," *Proc. of 6th IAWQ Asia-Pacific regional Conference*, Seoul, Korea, May, pp. 1499~1505 (1997).
10. Chang, I. S. and Lee, C. H., "Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system : The effect of floc structure on membrane fouling," *Separation Sci. & Tech.*, **34**, 1743~1758(1999).
11. Mulder M. Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, pp. 230~231(1991).
12. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition, APHA, AWWA, WEF(1995).