

## Membrane Bioreactor를 이용한 폭발성 물질의 가수분해 부산물의 탈질과정에서의 적용

### Application of a Membrane Bioreactor in Denitrification of Explosives Hydrolysates

조경덕

Kyung-Duk Zoh

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

Department of Environmental Health, Graduate School of Public Health,  
Seoul National University, Seoul, Korea

#### Abstract

A bench-scale anoxic membrane bioreactor (MBR) system, consisting of a bioreactor coupled to a ceramic crossflow ultrafiltration module, was evaluated to treat a synthetic wastewater containing alkaline hydrolysis byproducts (hydrolysates) of RDX. The wastewater was formulated the same as RDX hydrolysates, and consisted of acetate, formate, formaldehyde as carbon sources and nitrite, nitrate as electron accepters. The MBR system removed 80 to 90% of these carbon sources, and approximately 90% of the stoichiometric amount of nitrate, 60% of nitrite. The reactor was also operated over a range of transmembrane pressures, temperatures, suspended solids concentration, and organic loading rate in order to maximize treatment efficiency and permeate flux. Increasing transmembrane pressure and temperature did not improve membrane flux significantly. Increasing biomass concentration in the bioreactor decreased the permeate flux significantly. The maximum volumetric organic loading rate was 0.72 kg COD/m<sup>3</sup>/day, and the maximum F/M ratio was 0.50 kg N/kg MLSS/day and 1.82 kg COD/kg MLSS/day. Membrane permeate was clear and essentially free of bacteria, as indicated by heterotrophic plate count. Permeate flux ranged between 0.15 and 2.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day and was maintained by routine backwashing every 3 to 4 day. Backwashing with 2% NaOCl solution every fourth or fifth backwashing cycle was able to restore membrane flux to its original value.

**Keywords** : Membrane bioreactor (MBR), Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), Hydrolysates, Ceramic tubular membrane, Acetate, Formate, Formaldehyde, Nitrate, Nitrite, Backwashing.

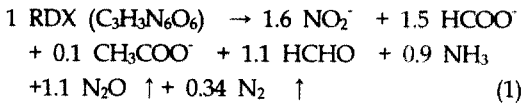
#### 1. 서론

냉전 시대의 종식은 전 세계적으로 재래무기와 핵무기의 파괴를 초래하였다. 미국, 독일, 그리고

다른 여러 나라들은 이들 다량의 사용하지 않는 무기들을 폐기하여야 하는 상황에 있고, 이들의 과정에서 폭발성 물질(explosives)과 이들이 포함된 폐수에 대한 안전한 제거 기술에 대한 필요성

이 증대되고 있다. 무기제조에 쓰이고 사용되는 대표적인 폭발성 물질의 하나인 RDX(Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine)는 EPA에 의하여 발암 가능성 물질(Class C carcinogen)로 규정되고 있다.<sup>1)</sup>

Heilmann 등<sup>2)</sup>의 연구에 의하면, 물 속에 녹아 있는 저농도의 RDX는 활성탄을 이용하여 흡착한 후에, 이 활성탄에 흡착된 RDX를 염기성 가수분해(alkaline hydrolysis)에 의하여 분해하는 과정이 개발되었다. 이 과정에서 다량의 고농도의 분해부산물(alkaline hydrolysis)에 의하여 분해하는 과정이 개발되었다. 이 과정에서 다량의 고농도의 분해부산물(alkaline hydrolysis)에 의하여 분해하는 과정이 개발되었다. 이 과정에서 다량의 고농도의 분해부산물(alkaline hydrolysis)에 의하여 분해하는 과정이 개발되었다.



이들 RDX의 가수분해 부산물(일명, hydrolysates)들은 직접적으로 환경 하에 방출될 수 없고, 후처리과정을 필요로 한다. 조 등의 연구<sup>3)</sup>에서는 이들 hydrolysates를 무해한 최종부산물로 바꾸기 위해, 후처리과정인 무산소(anoxic) 충전식 반응기(packed-bed reactor)의 탈질과정(denitrification) 프로세스를 도입하였다. 이 연구에서 RDX hydrolysates 중 하나인 아질산성 질소(NO<sub>2</sub>)가 탈질과정의 전자수용체(electron acceptor)로써 직접 사용되었다. 연구의 결과 90 %이상의 유기 탄소 부산물들과 NO<sub>2</sub>가 제거되었고, 탈질과정의 실험적인 화학양론식(stoichiometry)을 잘 따르고 있었다.

분리막(membrane)을 이용한 기술은 새로운 분리 과정의 하나로 주로 상수처리 분야와 폐수처리 분야 중 산업폐수를 처리하기 위해 적용되어 왔다. 최근에는 막분리기술과 생물학적 처리를 결합한 기술인 MBR(membrane bioreactor)이라는 각광받는 새로운 개념이 탄생되었다.<sup>4)</sup> 이 공정은 생산성이 높고 가격경쟁력이 있는 UF(ultrafiltration)와 MF(microfiltration) 분리막의 보급에 의하여 차츰 보편화되고 있다. MBR 공정에서는 전체 생체량(biomass)이 시스템 안에 머물러 있어, 완벽한 미생물의 체류시간(SRT)의 조절이 가능하고 유출수의 살균(disinfection) 또한 가능한 것이 장점이다.

본 연구는 세라믹(ceramic)의 재질로 이루어진 UF membrane module과 생물학적 탈질 반응조가 결합된 bench-scale의 연속식 무산소 MBR 공정을 이용하여, 폭발성 물질인 RDX의 가수분해 부산물들(hydrolysates)의 처리를 위해 수행되었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 탈질미생물(Denitrifying Culture)

본 실험에 사용한 inoculum은 조 등<sup>3)</sup>의 연구에서 충전식 반응기를 이용하여 RDX의 가수분해부산물을 처리시에 사용한 inoculum을 그대로 사용하였다. 최초의 배양액은 H 폐수 처리장의 혐기성 digester 슬러지로부터 얻었다. 이들 배양액을 먼저 무산소의 phosphate 완충용액으로 희석하였고, 거른 후 NH<sub>4</sub>Cl 0.2 g/L, MgCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 0.1 mg/L, CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 0.04 g/L, 그리고 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0.02 g/L 이 포함된 medium에서 약 3주간 배양하였다. 이후 이들 medium과 더불어 RDX hydrolysates와 trace mineral 용액이 계속적으로 공급되었다. pH는 탈질 반응의 최적조건인 7.0과 7.5 사이를 맞추기 위하여, 소량의 0.5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 이용하여 탈질반응을 통한 pH의 증가를 감소시켰다. 이 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>는 nutrient의 역할도 동시에 수행하였다.

### 2.2. 원수(Feed)의 구성

본 연구에서 사용한 MBR 공정의 원수는 RDX의 가수분해에서 발생하는 hydrolysates의 비와 같은 농도비인 1.6 M NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 1.5 M HCOO<sup>-</sup>, 0.1 M CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, 1.1M HCHO를 사용하였다.<sup>2)</sup> 이들 생물학적 탈질 반응을 이용한 유기탄소(기질)를 산화시키기 위해서 사용되어진 전자수용체는 hydrolysates 중 하나인 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>이외에 추가로 질산성 질소(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)를 공급하였다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 추가의 전자수용체로 사용한 이유는 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>보다 탈질 반응에서 보편적으로 사용되고, 식(1)과 같이 hydrolysates 중 NH<sub>3</sub>가 발생하는 데, 이 NH<sub>3</sub>가 질산화과정을 거치게 되면 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 전이하게 되어 이를 재활용할 수 있는 가능성이 존재하기 때문이다. 이들이 모두 포함된 화학양론식은 다음과 같다.

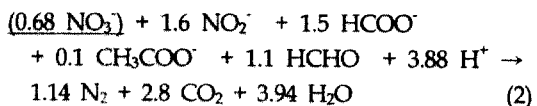


Table 1. Original composition of the synthetic hydrolysates of RDX wastewater.

Compound	Concentration (mg-C/L or mg-N/L)	Concentration (mg COD/L)
Acetate	13.1	35.0
Formate	98.0	130.5
Formaldehyde	71.8	191.5
Total COD		357.0
Nitrate	122.0	
Nitrite	52.0	

식 (2)에서는 박테리아의 cell의 합성으로 인한 전자수용체 농도의 감소는 포함되지 않았다. 이 화학양론식에 의하여 인공적으로 만든 hydrolysates가 포함된 원수를 준비하였다. Table 1은 원수에서의 각각 기질의 농도와 이들의 COD 기여도 그리고 전자 수용체인 NO<sub>3</sub>과 NO<sub>2</sub>의 농도들을 나타내었다. MBR 공정은 이 농도로 약 3달간 운행되었다.

### 2.3. MBR 시스템의 디자인

Fig. 1은 실험실에서 사용한 crossflow 식의 세라믹 분리막 구조를 포함한 MBR 공정도를 나타낸 것이다. 사용한 분리막은 pore size가 0.02 μm 이고 분획분자량(MWCO)이 200,000 dalton인 US Filter사의 ceramic zirconia tubular 분리막을 사

용하였고 이 분리막을 stainless steel의 housing안에 장치하였다. 분리막의 길이는 250 mm이고, channel 내경이 7 mm이었다. 전체 분리막의 표면적은 0.0055 m<sup>2</sup>이었고, 분리막 압력은 21-105 kPa을 이용하였다.

무산소의 생물반응조는 아크릴(plexiglass)의 재질로 이루어져 있고, 연속적인 혼합과 external jacket이 각각 원수 탱크와 분리막으로 연결되어 있다. 반응조의 부피는 1.2 L이고, 반응조 내의 liquid sensor에 의하여 부피가 항상 일정하게 유지되었다. 무산소 조건을 위하여 반응조를 plexiglass cover를 이용하여 외부와 차단하였으며, 이 결과 반응조 내의 용존 산소의 농도는 항상 0.05 mg O<sub>2</sub>/L이하로 유지되었다. 탄소원과 질소원이 각각 포함된 두 개의 5 L 원수탱크의 용액은 펌프를 통해 생물반응조로 주입되고, 계속적으로

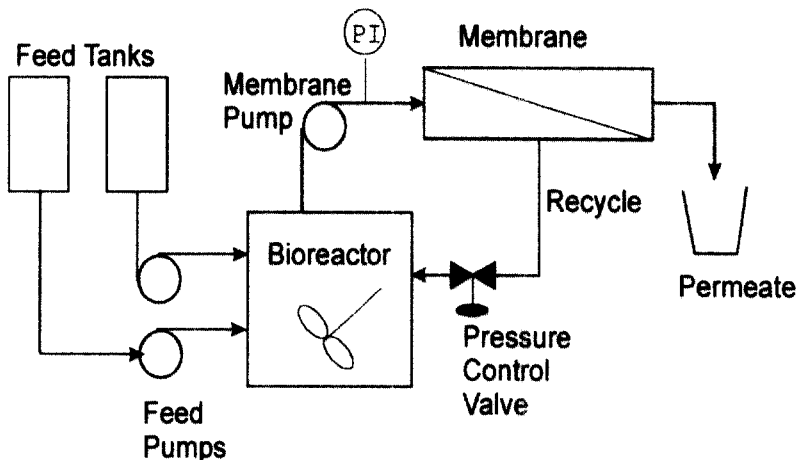


Fig. 1. Membrane Bioreactor Schematic Diagram

막으로 이동되며, 분리막을 거쳐간 biomass는 생물반응조로 반송된다. 분리막 압력은 수동으로 조작하는 back-pressure 밸브에 의하여 조절되었다. 분리막을 통과한 permeate는 membrane tube를 통해 얻어졌다.

역세척방법(backwashing)은 증류수 세척과 2% NaOCl 용액 세척 후 증류수로 다시 세척(rinse)하는 방법을 사용하였다. 분리막의 역세척 시에 분리막과 반응조는 three-way valve에 의하여 고립시켰다. 역세척 과정은 약 30분 정도 계속되었고, 증류수로 역세척한 경우에는 세척시 막에 침착된 biomass가 생물반응조로 다시 보내어져 biomass의 손실을 방지하였다. NaOCl을 이용하여 세척한 경우는 biomass를 반송하지 않았다. 역세척 동안에 반응조는 공기를 차단하여 무산소조건을 유지시켰다.

#### 2.4. 분석

RDX의 hydrolysate인  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , 및  $\text{NO}_3^-$  등은 Dionex사의 Ion Chromatography를 이용하였다. (basic chromatography module CMB-2, gradient pump GPM-1, suppressed conductivity detector CDM-1). 분석시 사용한 컬럼은 Dionex사의 Ion Pac AS9-SC analytical column(4 mm I.D.)이 사용되었다. 이동상은 0.75 mM  $\text{NaHCO}_3$ 와 2 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 이었고, eluent의 유량은 2 mL/min이었다.

Hydrolysates의 하나인 formaldehyde의 분석은 조 등<sup>3)</sup>에서 사용한 방법을 이용하였다. 반응용액은 0.5 g의 2,4-dinitrophenylhydrazine(DNPH)를 500 mL의 2 N HCl이 포함된 용액에 녹이고 여기에 5 mL의 chloroform를 첨가하여 불순물을 제거하였다. 분석시에는 샘플을 먼저 이 DNPH용액과 혼합하여 2,4-dinitrophenylhydrazone을 형성시키고, 이후에 solid phase extraction(SPE) 방법을 이용하여 추출하였다. SPE 추출방법을 통하여 용매를 산성용액에서 acetonitrile 용매로 바꾸고, 이 추출액을 HPLC로 분석하였다. HPLC 분석은 autosampler와 variable wavelength detector가 장착된 Hewlett Packard사의 HPLC 1500 Series를 이용하였다. 사용된 컬럼은 Alltech사의 Adsorbosphere C-18 micron reversed-phase column을 사용하였고, 이동상은 50%대 50%(volume %)의 acetonitrile과 water이었으며 유량은 1.5 mL/min이었다. 사용된 파장은

2,4-dinitrophenylhydrazone을 분석하기 위해 254 nm로 고정시켰다.

MBR 시스템의 처리 효율을 평가하기 위해 매일 pH, 용존 산소(DO), 및 온도 등을 측정하였으며, 화학적 산소요구량(COD)과 총 유기 탄소(TOC) 및 총 부유고형물(TSS)등은 매주 두 번씩 측정하였다. 모든 분석은 Standard Methods<sup>5)</sup>에 의해 이루어졌다. 분리막을 통과한 permeate의 박테리아 수는 heterotrophic surface-plate counting method<sup>6)</sup>에 의하여 이루어졌다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 생물반응조의 효능

반응조는 정상상태(steady state)에 이르기 위하여 약 60에서 70일 정도 운행하였다. MBR 공정의 hydrolysates 제거 효율을 알기 위하여, 유입수와 분리막을 통과한 permeate 각각의 hydrolysates의 농도를 측정하였다. 이것의 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

이 그림에서와 같이 hydrolysate인 formaldehyde, formate, 그리고  $\text{NO}_3^-$ 의 약 90% 이상이 제거되었다. 그러나  $\text{NO}_2^-$ 의 경우는 제거율이 약 55%정도이었다. Acetate의 경우 초기에 GC로 측정하였고, 역시 90%이상의 제거 효율을 보였다. 그 이후는 농도가 다른 유기물질에 비해서 매우 작고, COD로 제거율을 확인할 수 있었으므로 측정하지 않았다.

실험의 결과 각각의 기질들이 전자수용체의 존재 하에서 잘 분해되었고, 또한 두 개의 전자수용체 중에서  $\text{NO}_3^-$ 가  $\text{NO}_2^-$ 보다 더 효과적으로 이용되었다.  $\text{NO}_2^-$ 의 경우 낮은 제거율의 주된 원인은 cell synthesis의 결과라 할 수 있다. cell synthesis가 활발하게 일어나면 이 경우 전자수용체에 비해 유기 탄소의 농도가 cell의 합성을 위하여 더 필요하게 된다. 실제로 충전상 반응기를 사용한 조 등<sup>3)</sup>의 연구에서 측정된 cell yield는 0.16 mg cells/mg COD 또는 0.31 mg cells/mg N이었다. 본 실험에서도 역시 제거되지 않은  $\text{NO}_2^-$ 로 보아 비슷한 속도로의 cell 합성이 됐음을 의미한다. 따라서 추가로 feed에 넣어준  $\text{NO}_3^-$ 은 불필요하였고, 오히려 질소원의 제거율 증가를 감소시킨 셈이 됐다. 다른 이유로는  $\text{NO}_2^-$ 에 의한 방해작용이 낮은  $\text{NO}_2^-$ 의 제거율의 한 원인이라고 여겨진다. Beccari

Table 2. The MBR process performance for hydrolysates of RDX wastewater.

Concentration	Feed	Permeate	Removal (%)
COD (mg/L)	357	10.5 ± 3.0	97.2
TOC (mg/L)	205.0 ± 10.0	5.0 ± 1.5	97.6
TSS (mg/L)		3.5(±1.1)	98.4
Turbidity (NTU)		< 0.1	
pH	7.0 ± 0.1	7.4 ± 0.1	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N (mg/L)	52	3.5	93.3
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N (mg/L)	122	55	55.0

등<sup>7)</sup>은 탈질과정에서 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 방해효과를 알아내었다. 이때 사용한 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 농도는 본 연구보다 훨씬 낮았고 시스템도 unacclimated 시스템으로 다른 형태이므로 결과를 본 연구에 적용하기는 쉽지 않으나 탈질과정이 고농도의 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 농도에 의해서 방해될 수도 있을 가능성에 대하여 무시하기 어려우므로 방해작용에 대한 차후의 연구가 계속되어야 한다고 본다.

Table 2는 원수와 분리막을 통과한 permeate의 COD와 TOC, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 그리고 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>의 평균 농도와 제거효율을 나타낸 것이다. MBR 공정을 통하여 약 97%의 COD와 TOC가 제거되었다. 분리막을 통과한 permeate에서는 TSS가 거의 없었고, 그 농도도 약 3.5 mg/L정도였다. 반응기 내의 biomass의 농도는 약 300 mg/L로 안정화되었다. 반응조 내의 biomass의 농도는 분리막에 침착되어 있던

biomass들이 NaOCl을 이용한 역세척시에 어느 정도의 손실이 발생하게 되므로 증가하지 않고 안정화되었다고 여겨진다. 따라서 반응조 내의 biomass의 농도를 맞추기 위한 인위적인 조절은 가하지 않았다.

다음으로 MBR 시스템의 고농도에서의 처리능력은 hydrolysates의 농도를 증가시켜가며 알아보았다. hydrolysates의 농도를 Table 1의 농도의 두 배로 증가시킨 결과, 그 이후에도 hydrolysates들의 제거효율은 감소하지 않았다. 이때 hydrolysates의 농도의 변화는 생물반응조의 biomass 농도에 영향을 주었다. Fig. 3은 hydrolysates의 농도의 증가에 따른 biomass(TSS) 농도의 증가를 나타낸 것이다. 120일 째에 hydrolysates의 농도를 두배로 증가시킨 결과, 그 이후에도 반응조 내에서의 biomass의 농도는 300

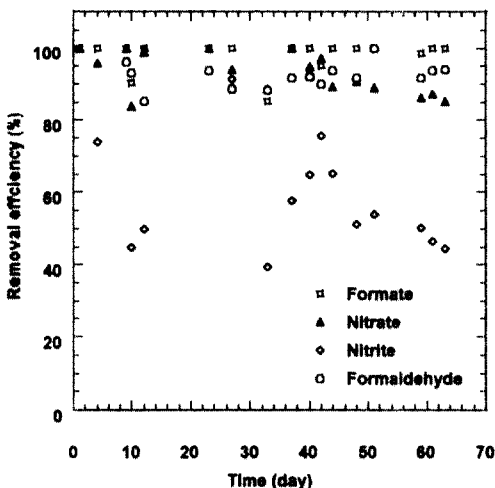


Fig. 2. Removal Efficiency of Each Hydrolysate in the MBR.

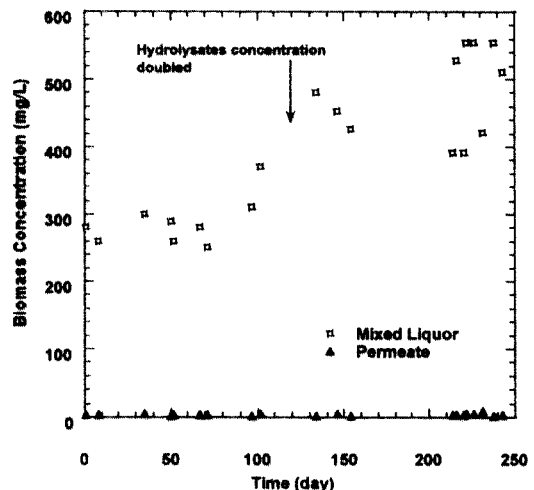


Fig. 3. Change in Biomass Concentration in the MBR.

에서 550 mg/L까지 증가하였다. F/M 비 또한 biomass 농도의 증가로 0.33에서 0.50 kg N/kg MLSS/day (또는 1.20에서 1.82 kg COD/kg MLSS/day)까지 증가하였다.

### 3.2. 분리막의 성능

MBR 시스템에서 분리막의 성능을 최적화하기 위해서는 여러 물리적인 운영인자들과 이에 따른 처리 효율과 flux의 관계를 알아보는 것이 중요하다. 이들 인자중에는 막투과압력(transmembrane pressure), 온도, biomass농도 등이 있다.

먼저, 분리막을 통과한 permeate flux의 막투과 압력에 대한 영향을 알아보았다. Figure 4에 나타난 바와 같이 압력이 21.0에서 105.0 kPa로 증가하면서 최초의 flux는 거의 선형으로 증가하였다. 또한 모든 압력범위에서 시간에 따라 flux는 최초의 급속한 감소와 그 후의 느리고 거의 선형상태인 감소를 보이고 있다. 또한 약 20분이 지난 정상상태에서는 flux는 분리막 압력에 무관함을 볼 수 있었다.

Fig. 4의 flux 패턴은 크게 두 개의 범위로 나눌 수 있다. Period I은 처음에서 약 20분 정도까지로 flux가 급격히 감소하는 부분이고, Period II는 그 이후에 flux가 천천히 감소하는 부분이다. Period I은 분리막의 표면에 biomass등의 foulant가 빠른 속도로 침착되어 fouling이 증가함을 의미하며, 그 이후에는 이들 foulant들의 물리적인 특성의 변화가 긴 시간을 통하여 flux가 천천히 감소하는 원

인이 된다고 여겨진다.

분리막에서 flux의 감소에 대한 이론에는 크게 압력이 flux를 좌우하는 모델인 농도분극(concentration polarization) 모델이 있고, 다른 하나는 mass transfer 모델이 있다.<sup>8)</sup> Fig. 4에서 보는 바와 같이 Period II에서는 flux가 막투과압력에 무관하므로 mass-transfer 모델이 좌우한다고 볼 수 있다. 식 3는 mass transfer 모델을 나타내고 있다.

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_G}{C_B} = k \ln \frac{C_G}{C_B} \quad (3)$$

여기서  $J$ 는 permeate flux,  $C_B$ 는 반응조 내의 미생물(biomass)의 bulk 농도,  $C_G$ 는 분리막 표면의 foulant인 biomass의 "gel" 농도,  $D$ 는 확산계수(diffusion coefficient), 그리고  $k$ 는 mass transfer 계수이다. 이 모델에는 압력의 term이 존재하지 않으므로 압력의 증가는 flux를 증가시키지 않는다. 따라서 실험결과에 의하면 분리막을 통과한 permeate의 flux를 증가시키기 위해 막투과압력을 증가시키는 것은 좋은 방안이 되지 못한다.

다음으로 permeate의 flux의 온도에 대한 의존도를 알아보았다. 일반적으로 높은 온도가 flux를 증가시킨다. Cheryan<sup>9)</sup>은 온도가 증가할 때 viscosity가 감소되고, diffusivity가 증가되어 flux의 증가를 가져온다고 보았다. 본 실험에서는 온도 의존성을 알아보기 위하여 섭씨 15도에서 40도 사이에서 20분후에 측정된 정상상태에서의 flux를

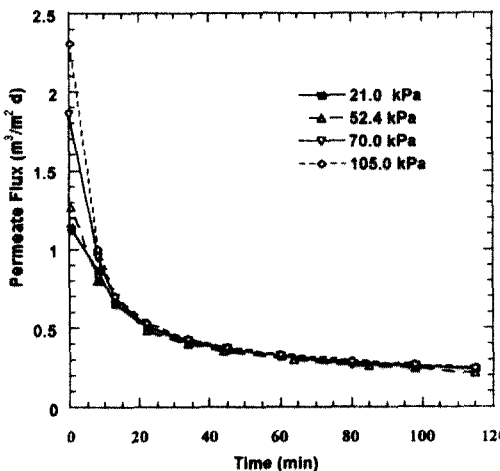


Fig. 4. Effect of Transmembrane Pressure on the Permeate Flux (MLSS = 200-250 mg/L)

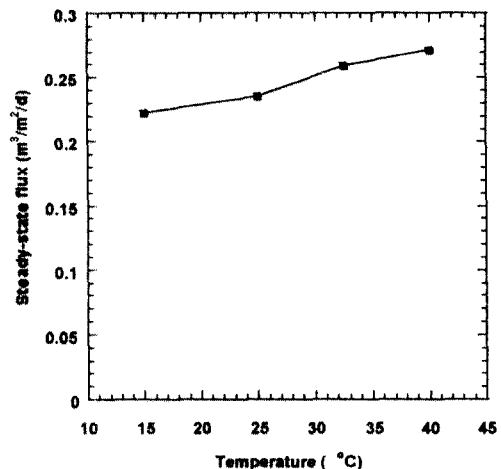


Fig. 5. Temperature Dependence of Flux (Steady-state flux at t = 20 minutes)

알아보았다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 flux가 0.22에서 0.27 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day까지 약간 증가하여 온도를 높이면 flux가 증가됨을 알 수 있다. 그러나 MBR 공정은 고온에서는 박테리아 denaturation과 같은 현상이 일어나게 되므로 높은 온도에서의 적용이 바람직하지 못하다. 따라서 MBR 공정에서의 최적온도는 미생물들이 성장하기 좋은 25-35 °C 사이라 하겠다.

다음은 생물반응조 내의 biomass의 변화에 따른 분리막의 flux의 변화를 살펴보았다. 앞에서 언급했듯이 고농도의 hydrolysates의 농도변화는 생물반응조 내의 biomass농도 증가를 가져왔고, 이로 인해 biomass의 농도에 따른 분리막의 flux의 변화를 관찰하게 되는 기회를 제공하였다. 또한 mass-transfer 모델에 의하면, 분리막의 flux는 biomass의 농도(C<sub>B</sub>)의 강한 의존성을 나타내어 식 (3)에 의해 C<sub>B</sub>의 농도가 증가할 수록, flux(J)는 감소하게 된다. Figure 6은 반응조내의 biomass의 농도변화에 따른 정상상태에서의 permeate의 flux의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 biomass의 농도가 두 배가 되었을 때, 정상상태의 flux가 약 40% 정도 감소하였다.

이 결과는 MBR 공정이 mass transfer 모델에 잘 부합하는 또 하나의 증거라 할 수 있다. 또한 biomass의 농도의 증가와 flux의 감소는 생물반응조의 부피와 분리막의 표면적의 상관성에도 연관이 있다. 이 관계는 활성슬러지에서의 폭기조의 부피와 침전조의 면적의 관계와도 유사하다 할 수

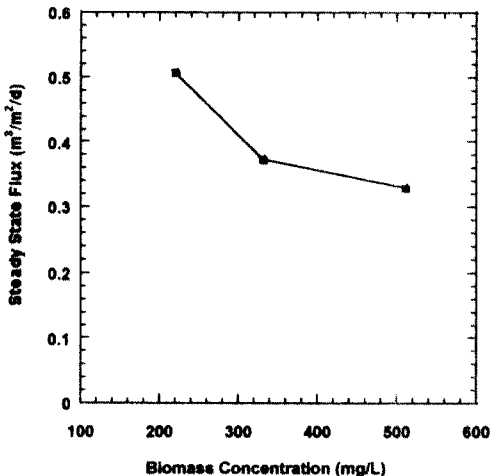


Fig. 6. The Effect of Biomass Concentration on Permeate Flux

있고, 따라서 이 경우 biomass의 농도와 flux와 최적화(optimization)가 이루어져야 한다.

### 3.3. Filtration의 성능 평가

MBR 시스템의 filtration의 성능을 평가하기 위하여 생물반응조 내와 분리막을 통과한 처리수의 미생물 특히 박테리아의 수를 측정해야 한다. 본 연구에서는 수질에서의 박테리아의 수를 측정하는 직접 정량방법인 heterotrophic surface-plate counting 방법을 이용하여 측정하였다.<sup>5)</sup> 실험방법은 NaOCl을 이용하여 역세척한 후 다음 세척 사이클까지 매일 분리막을 통과한 permeate에서 샘플을 모아 medium으로 배양하였다. 이 결과 처음 세척 후 약 2, 3일간은 permeate에서 colony를 전혀 발견할 수 없었다. 이 테스트는 반복실험에서도 같은 결과를 얻었다. 따라서 분리막은 박테리아를 효과적으로 거르고 있음을 알 수 있다. 다만 colony는 3,4일이 지난 후에 아주 약간씩 나타나기 시작하였는데, 이것은 박테리아가 분리막을 통과하였다고보다는 아마도 permeate의 구성성분에도 박테리아 성장에 필요한 medium이 어느 정도 존재하므로 housing module안쪽과 분리막 사이에 존재하는 공간이나 tubing등의 안쪽에 성장한 박테리아에 기인한 것으로 여겨진다.

### 3.4. 분리막의 fouling과 세척

농도분극현상과 fouling은 막분리과정의 필연적인 문제이다. 분리막의 flux를 증가시키기 위해 세척과정을 거치지 않고 높은 crossflow velocity나 높은 막투과압력을 유지하는 것은 과량의 에너지를 필요로 하므로 효과적이지 못하다. 그러므로 효과적이고 최적의 막 세척방법을 알아내는 것이 막분리 공정의 경제성을 높이는 중요한 요소이다. 본 연구에서는 fouling을 줄이기 위해 여러 가지의 세척방법들이 사용되었다.<sup>4)</sup> 이들 방법에는 산-염기 세척, 역세척(backwashing), 그리고 화학약품세척 등이 있다. 먼저 산-염기 세척을 시도하였다. pH 3의 산과 pH 11의 염기를 번갈아가면서 세척한 산-염기 세척의 경우는 일반 역세척의 경우보다 flux의 증가에 있어서 별로 효과가 없었다. 이 결과가 의미하는 것은 salt precipitation에 의한 flux의 감소가 주된 원인이 아님을 알 수 있다. 원수에 포함된 medium등에 여러 금속이온을 포함하고 있으나, 사용한 medium은 scaling water

와 같이 고농도의 금속이온들을 포함하고 있지 않으므로, 여기서 관찰된 flux의 감소는 무기염(inorganic salt)의 침전에 의한 것이 아님을 알 수 있다.

실제로 crossflow형태의 MBR 공정은 역세척이나 화학약품 세척과 같이 강한 형태의 세척을 필요로 한다. 따라서 NaOCl을 이용한 세척이나 산, 염기를 이용한 세척방법을 위하여는 세라믹과 같은 반응성이 거의 없는(inert) 무기질 재질의 분리막(inorganic membrane)을 요구한다. Cicek 등<sup>9)</sup>은 ceramic의 재질로 된 분리막을 이용한 MBR 시스템에서 5.25% NaOCl과 질산을 혼합하여 60-80°C사이에서도 세척이 가능하다고 보고하였다. 또한 crossflow식의 분리막의 경우 실제로 역세척이 제일 효과적이라고 보고되고 있다.<sup>10)</sup>

따라서 본 연구에서 사용한 crossflow식의 ceramic 형태의 분리막을 세척하기 위하여 역세척(backwashing)을 선택하였다. 역세척시 증류수와 2% NaOCl 용액 두가지를 사용하였다. NaOCl으로 세척한 경우에는 뒤에 다시 증류수로 세척을 하여야 하므로 더 많은 시간이 요구되었다. Figure 7은 flux의 세척 사이클에 따른 flux의 변화를 보여주고 있다. 3-4일의 한 사이클동안 biomass는 분리막의 표면에 축적되고, 따라서 flux는 초기값에 비해 약 7-15%정도로 현저히 줄어들었다. 그리고 사이클 마지막의 유속은 약 0.10에서 0.15 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/d (4.17-6.25 L/m<sup>2</sup>/h)정도로 안정화되었다.

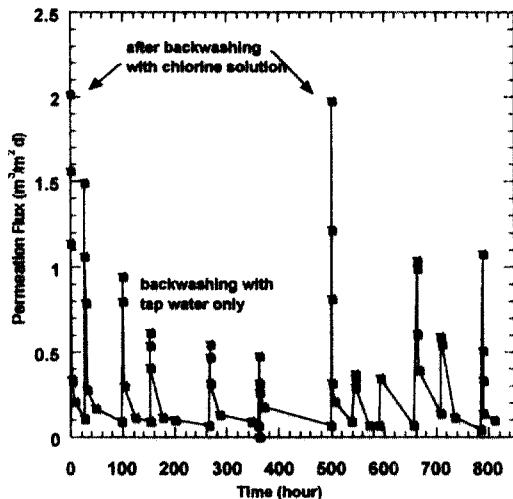


Fig. 7. Permeate Flux as a function of time

일반적으로 사용된 분리막에 따라서 다르지만 정상상태의 flux는 주로 0.05에서 10 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h<sup>1</sup> 사이라고 보고되고 있다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 상온에서 분리막을 약 3-4일에 한번씩 세척하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 세척의 결과 flux의 증가를 가져왔다. 처음과 500시간 부근에서 flux의 커다란 증가는 2%의 NaOCl을 이용한 역세척에 의한 것이다. NaOCl을 이용하여 세척을 한 경우는 flux가 약 2.0 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day 정도로, 처음 분리막 사용시 증류수를 이용하여 측정된 최초 flux(약 2.2 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day)에 거의 접근함을 볼 수 있다. Figure 7에 보는 바와 같이 증류수로 역세척한 경우는 최초 flux의 약 25%에서 50%정도까지만 얻을 수 있었다.

### 3.5. MBR과 충전상 공정(Packed-Bed Reactor)과의 비교를 통한 적용가능성 평가

최근에는 상수처리에서도 NO<sub>3</sub>의 제거를 위해 생물학적 탈질과정이 이용되고 있다. 그러나 일반적인 탈질과정의 형태는 충전상(packed-bed)이나 유동상(fluidized-bed)의 반응조 형태이므로 처리수와 미생물과 직접 접촉으로 인해 실제 적용에는 제한점이 있다. 이 경우에는 biomass를 filtration과 같은 후처리과정으로 제거하여야 한다. 충전상 반응조는 유동상 반응조에 비해 반응조 내에 biomass를 가두어두는 효과가 크기는 하나, 이 역시 유출수에 어느 정도 biomass가 포함되게 된다. 반면에 MBR 공정은 biomass의 유출을 거의 완벽히 막을 수 있는 장점이 있다.

조 등<sup>3)</sup>의 연구에서는 무산소의 충전상 공정을 이용하여 본 연구에서 사용한 같은 RDX hydrolysates를 처리하였으므로, 본 연구의 MBR 공정과 비교가 가능하다. 두 개의 공정에서 처리 효율을 비교해 보면, 먼저 MBR 공정이 충전상 공정보다 약간 좋은 TOC 제거율을 보였으며(MBR 시스템의 경우 97.6%의 제거효율, 충전상의 경우 약 90%의 제거효율), 충전상 공정은 약간 높은 질소원 제거율을 보였다. 충전상 공정의 높은 질소원 제거율은 반응조 내의 무산소 조건이 완벽하게 이루어져 cell의 합성이 적은 데 기인한다고 여겨진다. 그러나 전체적으로 제거효율에 있어서의 두 공정의 차이는 극히 미미하다.

그러나 이들 두 공정의 차이점은 총 용존물질(TSS)의 제거와 pH 조절에서 크게 나타난다. 첫째



TSS의 경우, 충전상 공정에서 유출수의 TSS의 농도는 평균 약 55.2(±4.0) mg/L이었으나, MBR의 경우는 분리막을 통과한 permeate의 TSS 농도가 평균 3.5(±1.1) mg/L정도 밖에 안 되어 거의 완벽히 제거한다고 볼 수 있다. 이것은 MBR 공정이 효과적으로 biomass를 제거하여 더 좋은 처리수의 질을 나타냄을 의미한다.

둘째, pH의 조절의 경우, RDX의 hydrolysates의 처리시 탈질 반응이 일어나게 되므로 pH가 증가하게 되는 데, 일반적으로 충전상 공정에서는 pH의 조절이 어렵다. 따라서 유출수에서의 pH의 증가를 막고, 반응조 안의 미생물의 성장을 위하여, 원수에 buffer가 절대적으로 필요하다. 실제로 조 등<sup>3)</sup>의 연구에서는 0.036 M의 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>와 0.016 M의 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O가 포함된 phosphate buffer를 원수에 계속적으로 공급하였다. 그러나 full-scale 시스템의 적용시에는 너무 많은 양의 buffer가 소요되므로 이 방법은 실용적이지 못하다.

충전상 공정에 비해 MBR 공정은 보다 효과적인 pH 조절이 가능하다. MBR 공정은 완전혼합 시스템이므로, pH 증가에 따라 보충되어야 할 산(acid)이 매우 소량이다. 이를 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>등을 이용하여 매일 공급하면, pH를 7.0에서 7.5사이로 쉽게 조절할 수 있다. 따라서 MBR공정은 full-scale 시스템에 있어서는 보다 실용적이라 할 수 있다.

#### 4. 결론

세라믹 분리막과 탈질 생물 반응조가 결합된 MBR 시스템을 이용하여 폭발성 물질인 RDX의 가수분해부산물(hydrolysates)이 포함된 인공 폐수를 높은 제거율을 가지면서 효과적으로 처리할 수 있었다. 사용된 분리막은 biomass를 매우 효과적으로 차단하였고, 분리막을 통과한 유출수는 양질의 처리수를 얻을 수 있었다. 생물학적 탈질 반응과 막분리에 있어서 여러 인자들의 효과들을 조사하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 막투과압력의 증가는 막을 통과한 flux의 증가에는 도움을 주지 못했다.
2. 분리막 공정에서 온도의 증가는 flux를 약간 증가시켰으나 그리 크지는 않았다.
3. 생물반응조의 biomass의 농도의 증가는 flux의

감소에 결정적인 영향을 주었다.

4. MBR 공정의 최대부하속도는 0.72 kg COD/m<sup>3</sup>/day이었고, 이때의 F/M 비는 0.5 kg N/kg MLSS/day까지 증가하였다.
5. 분리막을 통과한 permeate flux의 감소를 보충하기 위하여서는 분리막을 증류수와 NaOCl 용액을 번갈아가면서 역세척하는 것이 효과적이었다.
6. MBR 공정은 같은 폐수를 처리한 충전상 반응 공정에서는 얻을 수 없었던 pH의 안정성을 제공하였다.

#### 5. 참고문헌

1. McLellan, W., Hartley, W.R. and Brower, M., *Health advisory for hexahydro-1,3,5-tetranitro-1,3,5-Triazine*; Technical Report No. PB90-273533; Office of Drinking Water, U. S. Environmental Protection Agency: Washington, D. C. (1988).
2. Heilmann, H., Wiesmann, U. and Stenstrom, M. K., Kinetics of the alkaline hydrolysis high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorption to activated carbon, *Environ. Sci. Tech.*, Vol. 30, No. 5, 1485-1492 (1996).
3. Zoh, K. D., Daniels, J. I., Knezovich, J. P., and Stenstrom, M. K., Treatment of hydrolysates of the high explosives hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine using biological denitrification, *Wat. Environ. Res.* Vol. 71, No. 2, 148-155 (1999).
4. Manem, J. and Sanderson, R., *Membrane Bioreactors. in Water Treatment: Membrane Processes*, Ch. 17, McGraw-Hill. New York (1996).
5. APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Assoc., 18th Ed., Washington D. C. (1992).
6. Winnen, H., Suidan, M. T., Scarpino, P. V., Wrenn, B., Cicek, N., Urbain, V. and Manem, J., Effectiveness of the membrane bioreactor

- in the biodegradation of high molecular weight compounds, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, No. 9, 197-203 (1996).
7. Beccari, M., Tassion, R., Ramadori, R., and Tandoi, V., Kinetics of dissimilatory nitrate and nitrite reduction in suspended growth systems, *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 55, No. 1, 58-64 (1983).
  8. Cheryan M., *Ultrafiltration Handbook*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, P.A. (1986).
  9. Cicek, N., Winnen, M. T., Suidan, M. T., Wrenn, B. E., Urbain, V., and Manem, J., Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular weight compounds, *Wat. Res.*, Vol. 32, No. 5, 1553-1563 (1998).
  10. Gander, M., Jefferson B., and Judd, S., Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, *Separation and Purification Technology*, Vol. 18, 119-130 (2000).