

## 침지형 분리막을 이용한 오수고도처리 공정의 막오염 원인물질 및 제어에 관한 연구

### A Study on Membrane Fouling Contaminants and Control in Enhanced Sewage Treatment by Submerged Membrane Bioreactor

박철휘\* · 윤재곤

Park, Chul-Hwi\* · Yun, Jae-Gon

서울시립대학교 환경공학부

(2004년 6월 21일 논문 접수; 2004년 8월 24일 최종수정논문 채택)

#### Abstract

Purposes of this study were to examine closely the extracellular polymeric substances (EPS) which was a membrane fouling contaminant, to control detected EPS by powdered activated carbon (PAC) dosage etc. and to evaluate the possibility of practical reuse facility.

With high removal efficiency of general pollutants, when the PAC is added to MBR, improvement of removal efficiency of  $COD_C$  and color was expected and treated wastewater can be reused.

It was judged that the correlation between EPS and membrane fouling was very high. Carbohydrate and DNA in the EPS were judged to be cause of membrane fouling. If EPS could be controlled, not only membrane fouling would be decreased but also operation time would be extended.

In experiment of powdered activated carbon (PAC), characteristics of the best PAC for membrane fouling control were the particle size of  $7\mu m$ , Iodine Number of 1,050, surface area of peat of  $1,150m^2/g$ . In lab test, operation time of MBR by PAC dosage of  $200mg/gVSS$  was longer than one of MBR by without PAC dosage. Because EPS, especially carbohydrate and DNA, was controlled successfully by PAC, membrane fouling in MBR could be decreased.

**Key words:** MBR(Membrane Bioreactor), Membrane fouling, EPS(Extracellular Polymeric Substances), Sewage reuse, PAC(Powdered Activated Carbon)

**주제어:** 분리막 생물반응조, 막오염, 미생물 체외대사물질, 중수, 분말활성탄

\*Corresponding author Tel: +82-2-2210-2576, FAX : +82-2-2213-6870, E-mail: chpark@uos.ac.kr (Park, C.H.)

## 1. 서 론

기존 생물학적 오·폐수처리로는 현재의 방류수 수질 기준에 안정적으로 부합하기 힘들며, 특히 부유물질(SS)의 제거가 완벽하지 않아 처리수 재이용을 위한 중수도 시스템으로 부적절하다. 이에 따라 기존 생물학적 처리 프로세스의 최종 처리 단계로 사용되는 침전조를 대신하여 분리막을 이용하는 분리막 생물반응조(Membrane Bio-Reactor, MBR)에 관한 연구가 시작되었다. 그러나 MBR 공정은 막 표면의 filter cake나 fouling layer에 의한 막 오염의 증가에 따른 투과 flux의 저하로 인하여 막의 빈번한 세정이나 교체가 요구되어 운전비용이 증가한다는 단점을 가지고 있다.

막 오염은 미생물의 성장 및 EPS(Extracellular Polymeric Substances)에 의해 증가하는 데, 이 외에도 하수중의 농도 분극, 유기물질의 흡착, 무기물의 침적 등 여러 가지 물질의 흡착과 케익층의 형성에 기인할 수 있다. 이 중 미생물에 의한 막 오염은 다른 현상의 원인과 유사하며 막 오염 물질에 수분, 유기물, carbohydrate, 단백질 등이 많고 무기물이 적으면 미생물 막 오염으로 판단할 수 있다. 침지형 분리막 생물반응조(SMBR, Submerged Membrane Bio-Reactor)의 활성슬러지에서 추출된 EPS가 혼합액의 점도를 증가시키고 이로 인한 막의 저항사이의 선형적 관계는 기존 연구에서 확인할 수 있는 부분이다. 활성슬러지 혼합액에서는 미생물에 의해 분비되거나 미생물이 용해되면서 발생하는 EPS가 막여과 저항을 유발한다는 사실과 이에 대한 정량화가 가능하며 미생물의 성장속도가 큰 대수성장기에 막 공정에 대한 흡착 및 차단 현상이 더욱 증가하고 있다.

미생물에 의한 막 오염에는 EPS의 농도 조성 외에 MLSS의 입자 분포(물리적 인자)도 관여할 수 있으나, 실험기간 동안 농도 범위를 일정하게 유지하여 막 오염의 주원인 물질을 EPS로 고려하였다. 따라서, 본 연구에서는 막 오염을 일으키는 주원인 물질인 EPS(Extracellular Polymeric Substances)를 규명하고, 분말활성탄 투여 등의 EPS 제어방안을 모색함으로써 막 오염을 감소시킬 수 있는 운전조건을 제안하여 시스템 효율을 향상시킬 수 있는 방안과 운전시

Table 1. Specification of the membrane

|               | Lab   | Pilot           |
|---------------|---|-----------------|
| Module type   | Hollow fiber                                |                 |
| Material      | Polyethylene                                |                 |
| Pore size     | 0.4 $\mu$ m                                 |                 |
| Surface area  | 0.02m <sup>2</sup>                          | 3m <sup>2</sup> |
| Permeate flux | 0.25~0.45m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · d |                 |

처리수의 재이용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

본 실험은 MBR 공정인 lab test와 MLE MBR 공정인 pilot plant를 병행하여 연구하였다. Lab test는 반응조 유효용량 600mL, 일일 처리 유량 6L/day, HRT = 2.4h, SRT = 24 day로 설계 운전되었으며, Pilot plant는 유효용량 50L의 무산소조와 유효용량 100L의 호기조를 제작하여 일일 처리 유량 0.7m<sup>3</sup>, HRT = 5.1h로 운전되었다. 실험을 위해 사용된 유입수는 lab test의 경우에는 서울 소재 J하수처리장의 일차침전지 유출수를 대상으로 실험하였고, pilot plant의 경우에는 서울시립대학교 식당 잡배수와 정화조 유출수가 혼합된 하수를 대상으로 실험하였다.

사용된 막의 사양은 Table 1과 같으며, Lab test와 pilot plant 각각의 개요는 Fig. 1, Fig. 2와 같다.

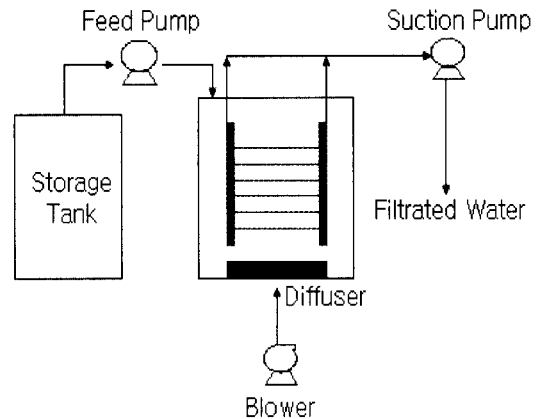


Fig. 1. Schematic process diagram of lab test.

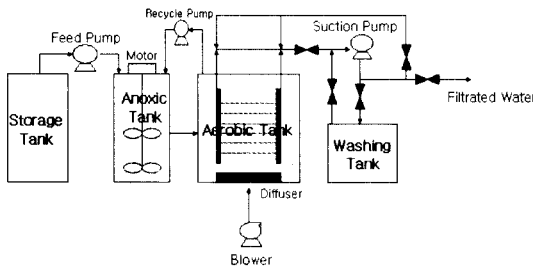


Fig. 2. Schematic process diagram of pilot plant.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 EPS 분석

본 연구에서는 미생물의 용혈이 적고, 추출효율이 가장 높은 열처리법(Brown, 1980)을 사용하여 EPS를 추출하였다. 채취한 활성슬러지를 3,200rpm으로 30분간 원심분리하여 상등액을 버리고, 생리식염수로 재현탁 후, 100°C 오븐에서 1 시간 열처리 후, 상온에서 방냉한다. 재현탁액을 다시 3,200rpm으로 30분간 원심분리하여 상등액을 취하였다. 추출된 상등액 중에서 protein 성분은 Bio-Rad protein assay kit를 사용하여 Bradford법에 의해 측정하였다. 검량선은 BSA(Bovine Serum Albumin)을 표준 물질로 사용하여 작성하였다.

Carbohydrate는 phenol-sulfuric acid법으로 측정하였으며, glucose를 표준 물질로 이용하여 검량선을 작성하였다(Dubois, 1956).

DNA는 260nm에서 흡광도를 측정하여 환산하는 방법으로 측정하였다(한국생화학회, 1997).

위에서 측정된 값을 다음식에 대입하여 EPS의 양을 나타냈다.

$$EPS(mg/gVSS) = \frac{(protein + carbohydrate + DNA)}{MLVSS}$$

### 2.2.2 비저항 실험

가압탈수의 기본적인 메카니즘인 여과이론은 Ruth Kozeny-Carmantlr에 의해 표현된다. 슬러지의 여과 특성을 측정하기 위해 가압탈수기(Filtration-expression cell)를 사용하여 비저항(Specific Resistance of Filtration, SRF)실험을 수행하였다. 가압탈수기의

Table 2. Characteristics of filtration-expression cell

| Efficient volume of sample cell | Applied pressure     | Filter        |
|---------------------------------|----------------------|---------------|
| 59mL (Φ4.0mm × H 39.8 mm)       | 4kgf/cm <sup>2</sup> | Whatman No. 2 |

Table 3. Characteristics of PAC

| Item                            | A        | B        | C        |
|---------------------------------|----------|----------|----------|
| Particle size(μm, D50)          | 17       | 25       | 7        |
| Moisture(ww%)                   | 3.5      | 2        | 5        |
| Iodine number                   | 1,080    | 525      | 1,050    |
| Surface area(m <sup>2</sup> /g) | 1,050    | 600      | 1,150    |
| pH                              | Alkaline | Alkaline | Alkaline |

장치특성은 다음 Table 2와 같다.

### 2.2.3 분말활성탄 종류에 따른 EPS 및 비저항 변화 분석 실험

일정한 농도의 활성슬러지에 Table 3의 3가지 PAC을 투여하여 반응시킨 후, EPS 변화를 분석하고 비저항 실험을 하였다. PAC A는 국내에서 제조된 야자계의 PAC이고, B, C는 Netherlands Norit사에서 제조된 갈탄계의 PAC이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Lab test

#### 3.1.1 유출수 분석

유입수의 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Cr</sub>, SS, T-N, T-P의 농도는 60.5, 85.2, 58.1, 24.4, 2.6mg/L이고, 유출수는 0.4, 13.5, 3.4 19.1, 1.8mg/L, 제거 효율은 각각 99.4, 84.2, 94.1 21.8, 30.2%로 운전기간 동안 비교적 안정적인 처리수질을 얻을 수 있었다.

#### 3.1.2 EPS 분석

막오염과 EPS와의 관계를 조사하였다. Fig. 3은 운전기간에 따른 EPS와 차압의 변화를 나타낸 것이다. 운전 기간이 길어질수록 차압과 EPS가 커지는 것으로 나타났다. 이에 차압과 EPS의 관계를 알아보고자 Fig. 4를 나타내었다. 차압의 증가와 함께 EPS의 농도 또한 증가하였다. 따라서, 차압증가와 EPS 농도와는 큰 상관관계가 있음을 추정할 수 있다. 차압은 막

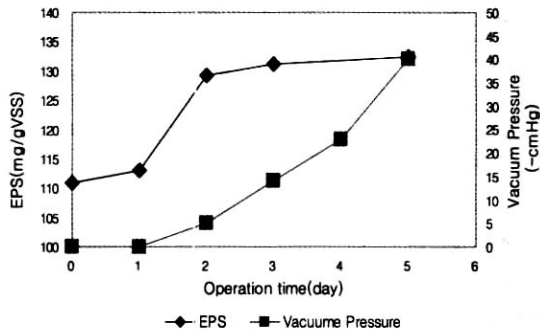


Fig. 3. Variation of EPS and vacuum pressure during operation time of lab test.

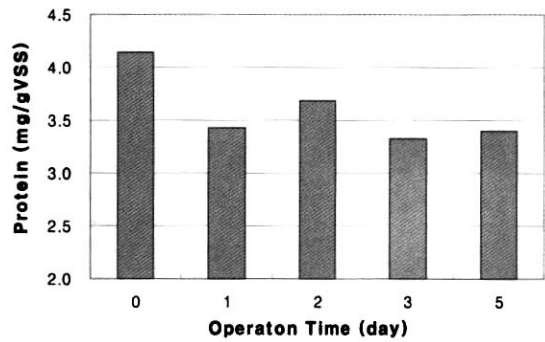


Fig. 5. Variation of protein during operation time of lab test.

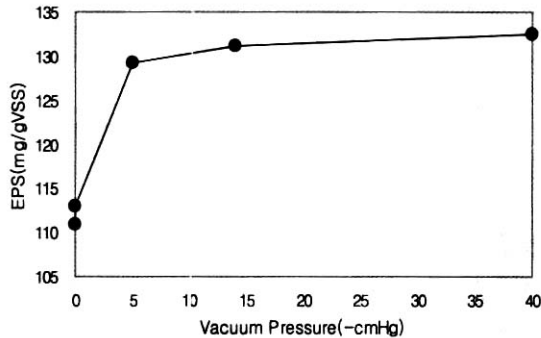


Fig. 4. Correlation between EPS and vacuum pressure of lab test.

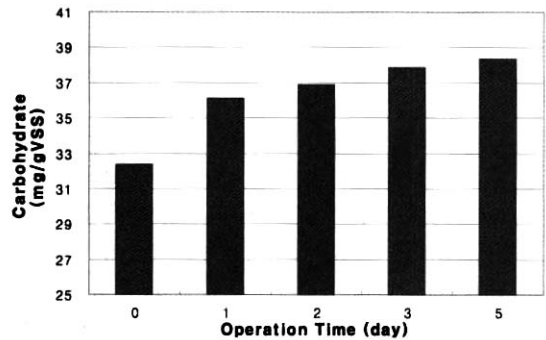


Fig. 6. Variation of carbohydrate during operation time of lab test.

오염 정도를 측정하는 간접지표이므로, EPS는 막오염을 일으키는 원인물질로서 추정할 수 있다.

Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 운전 기간에 따른 EPS 각 성분의 변화를 나타내었다. 운전 기간이 길어질수록 carbohydrate와 DNA는 증가하고 있지만, protein은 감소의 경향을 보였다. 이는 EPS 성분 중 carbohydrate와 DNA가 막 오염의 원인이라고 추정할 수 있다. 따라서, SMBR 운전시 carbohydrate와 DNA를 저감시킬 수 있다면 운전기간의 증가를 기대할 수 있을 것이다.

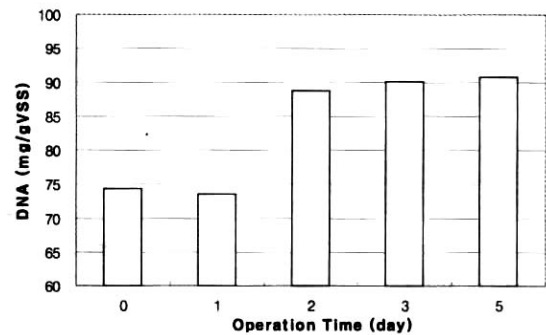


Fig. 7. Variation of DNA during operation time of lab test.

### 3.1.3 분말활성탄 종류에 따른 EPS와 비저항 실험 결과

SMBR 공정에 투입할 PAC의 종류를 결정하기 위하여 Table 2의 PAC를 활성슬러지에 투입하여 EPS와 비저항 값의 변화를 나타내보았다.

Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10은 PAC 종류에 따른 EPS 각 성분의 변화를 나타낸 것이며, 이러한 결과를 종합해

Fig. 11를 나타냈다. PAC의 종류에 따른 EPS 제거를 보았을 때, PAC C가 가장 좋은 결과를 나타냈다. 비저항 실험을 산정한 결과 각각 0.91, 0.79, 1.00, 0.68 Tm/kg으로 PAC C가 가장 낮은 비저항 값을 나타냈으며, PAC B를 투입했을 때에는 오히려 투입하지 않은 것보다 비저항 값이 높게 나타났다(Fig. 12). PAC 종류에 따른 EPS와 비저항 실험에 의하면 PAC C가

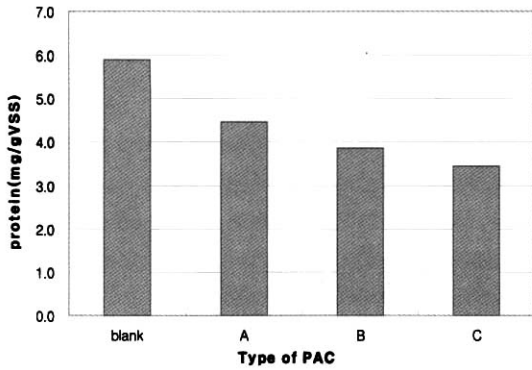


Fig. 8. Variation of protein by type of PAC.

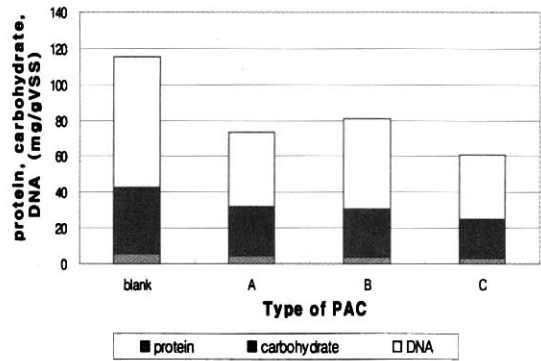


Fig. 11. Variation of EPS by type of PAC.

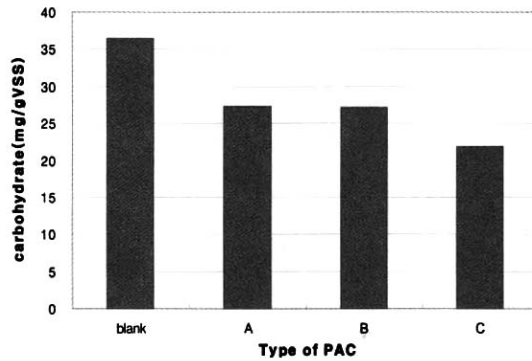


Fig. 9. Variation of carbohydrate by type of PAC.

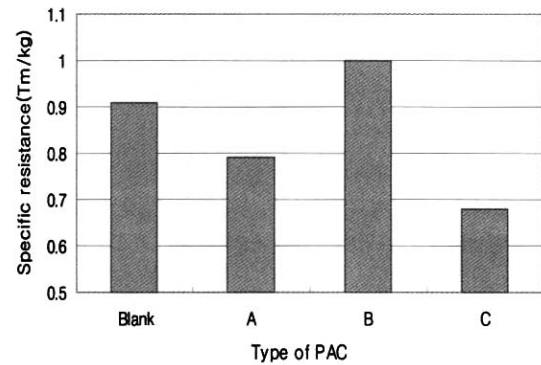


Fig. 12. Variation of specific resistance by type of PAC.

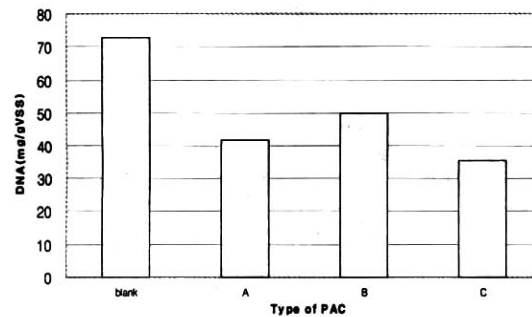


Fig. 10. Variation of DNA by type of PAC.

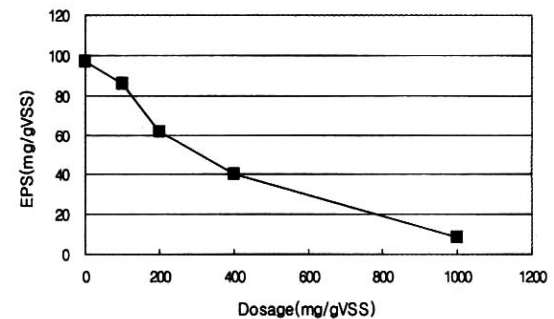


Fig. 13. Variation of EPS by concentration of PAC dosage.

가장 좋은 EPS 제거를 보였고, 가장 낮은 비저항 값을 나타냈다. 따라서, 실험대상 PAC 중 MBR에 투여할 PAC를 PAC C로 결정하였다.

3.1.4 분말활성탄 투여량에 따른 EPS와 비저항 변화  
분말활성탄 투여량에 따른 EPS 변화를 Fig. 13에

나타냈다. PAC의 투여량이 증가할수록 EPS 제거량은 증가하였으며, 분말활성탄 투여량 200mg/gVSS에서 경향에 대한 변곡점이 나타났다.

Fig. 14는 PAC 투여량에 따른 비저항 값의 변화를 나타낸 것이다. 비저항 값은 각각 1.1, 0.98, 0.91, 0.80, 0.24Tm/kg이었다.

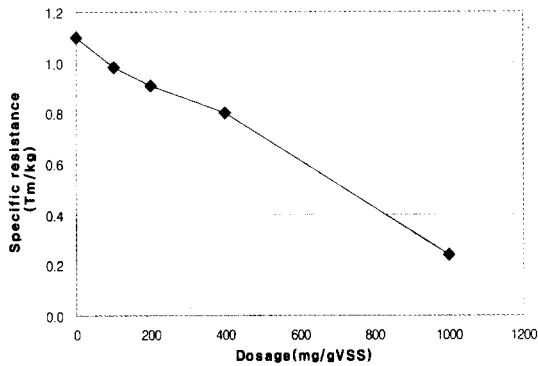


Fig. 14. Variation of specific resistance by concentration of PAC dosage.

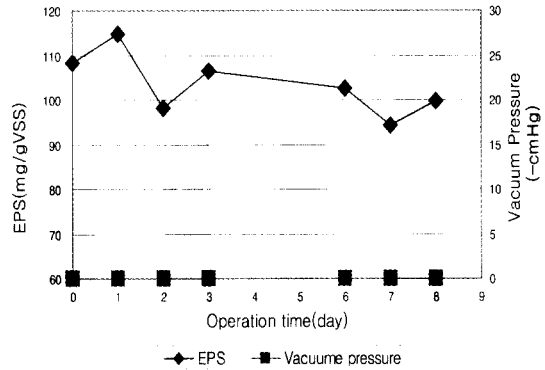


Fig. 15. Variation of EPS and vacuum pressure during operation time by PAC concentration of 200mg/gVSS.

EPS와 마찬가지로 투여량 증가시 비저항 값은 감소하였으며, 분말활성탄 투여량 200mg/gVSS에서 경향에 대한 변곡점이 나타났다.

위의 두 실험을 통하여 PAC의 투여량 200 mg/gVSS일 때 경향에 대한 변곡점이 생기는 것을 알 수 있었으므로, MBR 반응조의 PAC 초기 투여량은 200mg/gVSS로 결정하였다.

### 3.1.5 분말활성탄 투여에 의한 EPS 변화

Fig. 15는 PAC 투여량 200mg/gVSS일 때 운전기간에 따른 차압과 EPS의 변화를 나타낸 것이며, Fig. 16은 운전기간에 따른 PAC를 투여하지 않은 것과 투여한 것의 차압의 변화를 나타낸 것이다. PAC을 투여하여 실험한 경우에는 막오염이 관찰되지 않았으며 이런 현상은 PAC을 투여하였을 때의 차압과 EPS의 관계를 나타낸 Fig. 17을 통해서도 추정할 수 있다. 이 그래프에서 보면 EPS는 증가하지 않았으며, 차압 또한 증가하지 않는 것을 볼 수 있으며 이로써 막오염이 발생하지 않은 것으로 추정할 수 있다. 이는 앞에서 PAC을 투여하지 않고 실험한 결과 EPS가 증가하며 이로 인해 차압증가의 일반적 막오염의 현상을 보여준 경우와 비교함으로써 EPS가 막오염을 유발시키는 원인 물질임을 다시 확인할 수 있었으며, MBR에 PAC을 투여하여 운전함으로써 막오염을 저감시켜 MBR 공정의 운전기간을 연장할 수 있을 것으로 판단된다.

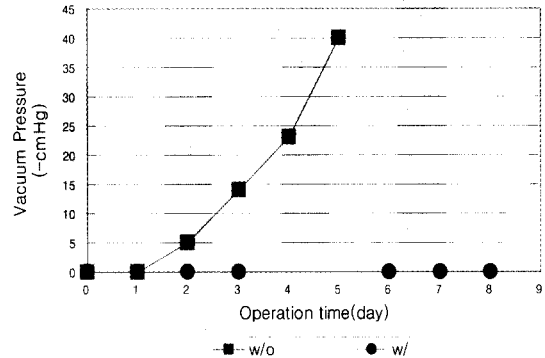


Fig. 16. Variation of vacuum pressure between with and without PAC dosage.

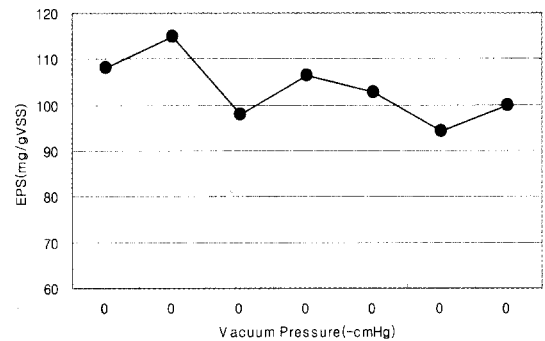
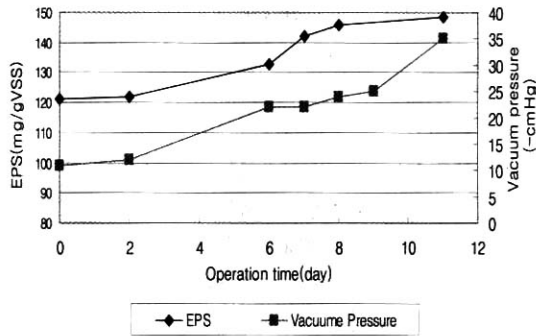


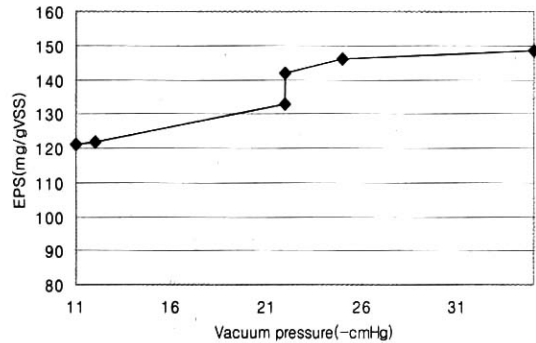
Fig. 17. Correlation between EPS and vacuum pressure by PAC concentration of 200mg/gVSS.

**Table 4.** Performance of pilot plant and reuse water quality standard

| Item                     | Influent | Effluent | Removal efficiency(%) | Reuse water quality standard |
|--------------------------|----------|----------|-----------------------|------------------------------|
| BOD(mg/L)                | 223.6    | 3.6      | 97.4                  | 10                           |
| SS(mg/L)                 | 135.0    | 1.4      | 98.8                  | -                            |
| T-N(mg/L)                | 88.1     | 28.2     | 59.0                  | -                            |
| Coliform group(CFU)      | 104000   | <100     | 99.9                  | ND                           |
| Turbidity(NTU)           | 71.9     | 0.2      | 99.6                  | 2                            |
| COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 348.8    | 28.5     | 88.0                  | 20                           |
| Color(PtCo)              | 91.0     | 55.3     | 36.2                  | 20                           |



**Fig. 18.** Variation of EPS and vacuum pressure during operation time of pilot plant.



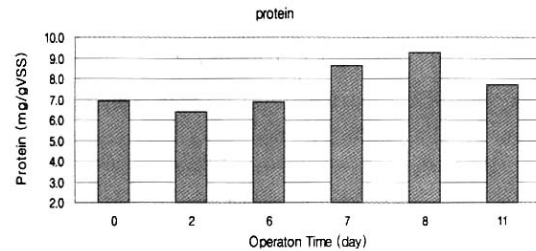
**Fig. 19.** Correlation between EPS and vacuum pressure of pilot plant.

### 3.2 Pilot plant

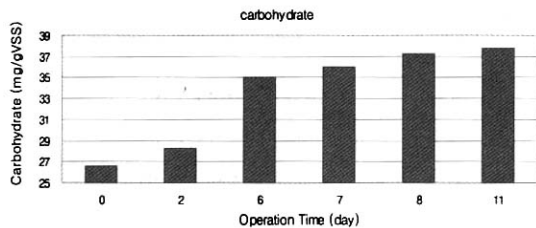
#### 3.2.1 처리효율과 유출수의 재이용 가능성 평가

Table 4는 pilot plant에서의 유입수 평균 농도, 유출수 평균 농도, 평균 제거효율과 중수도 수질 기준을 나타낸 것이다. Pilot plant에서는 전반적으로 방류수 수질 기준에 맞는 안정적인 처리수를 얻을 수 있었다. 유출수 농도와 중수도 수질 기준을 비교하여 보면 전체적으로 처리효율은 안정적이거나 대장균군과 COD<sub>Cr</sub>, 색도가 중수 수질 기준을 초과한 것을 알 수 있다. 대장균군은 일반적인 소독 처리 공정(오존처리, 자외선 살균 등)으로도 중수의 수질 기준을 맞출 수 있을 것으로 판단된다. COD<sub>Cr</sub>과 색도 유발 물질은 운전기간 동안에 유입수에서 전반적으로 높게 유입되어 유출수질에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

전 질의 lab test의 결과에 의하면 MBR 반응조에 PAC를 투여하여 운전시 COD<sub>Cr</sub>과 색도도 추가적인 제거가 있을 것으로 기대되며, 중수도 수질기준에도 적합하게 처리될 것으로 기대된다. 따라서, 추가적인 제거효율이 뒤따른다면, 본 pilot plant의 MLE MBR



**Fig. 20.** Variation of protein during operation time of pilot plant.



**Fig. 21.** Variation of carbohydrate during operation time of pilot plant.

공정의 유출수는 재이용수로의 사용이 가능할 것으로 판단된다.

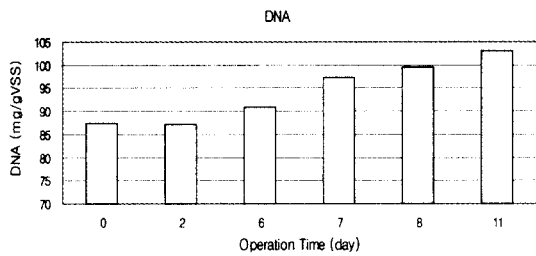


Fig. 22. Variation of DNA during operation time of pilot plant.

### 3.2.3 EPS 분석

Fig. 18은 운전기간에 따른 EPS와 차압의 변화를 나타냈으며, 차압과 EPS의 관계를 Fig. 19에 나타내었다. Pilot plant 또한 lab test와 마찬가지로 운전 기간이 길어질수록 차압과 EPS가 커지는 것으로 나타났으며, 또한 차압의 증가와 함께 EPS의 농도 또한 증가하였다. 따라서, 막오염과 EPS 농도와는 큰 상관관계가 있음을 추정할 수 있으며, EPS가 막오염을 발생시키는 물질임을 재확인할 수 있다.

Fig. 20, Fig. 21, Fig. 22은 운전 기간에 따른 EPS 각 성분의 변화를 나타낸 것이다. 운전 기간이 길어질수록 carbohydrate와 DNA는 증가하고 있지만, protein은 뚜렷한 경향을 나타내고 있지 않았다. 따라서, EPS 성분 중 carbohydrate와 DNA가 막 오염의 주된 원인이라는 lab test의 결과를 pilot plant 실험 결과에서도 추정할 수 있다.

## 4. 결 론

Lab test와 MLE MBR pilot plant를 운전하여 침지형 막분리 공정의 처리효율과 막오염 원인물질 및 제어에 관한 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Lab test의 경우 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Cr</sub>, SS, T-N, T-P의 제거효율은 각각 99.4, 84.2, 94.1, 21.8, 30.2%를 나타냈으며, 유출수 평균 농도는 각각 0.4, 13.5, 3.4, 19.1, 1.8mg/L로 나타났다.

2) Lab test와 Pilot plant의 경우 차압과 EPS가 높은 상관성이 있는 것으로 판단되었으며, EPS 성분 중 Carbohydrate와 DNA가 막 오염의 주원인으로 판단되어, 이를 적정 수준으로 제어한다면 막 오염의 정도도 감소할 것으로 판단된다.

3) EPS 분석과 비저항 실험을 통하여 대상 PAC 중 최적의 PAC는 입자 크기 7 $\mu$ m, Iodine Number 1,050, 표면적 1,150m<sup>2</sup>/g인 갈탄계의 PAC으로 판단되었으며, MBR 반응조에의 적정 투여량은 200 mg/gVSS로 판단되었다.

4) Lab test의 경우 MBR 반응조에서 PAC 200 mg/gVSS를 유지하며 운전시 PAC을 투여하지 않고 운전한 것보다 2배 이상의 운전 기간을 유지할 수 있었으며, 이는 PAC에 의한 EPS 성분 중 Carbohydrate와 DNA의 성분이 제어되어 fouling이 증가하지 않았기 때문으로 판단된다.

5) Pilot plant의 경우 BOD<sub>5</sub>, SS, T-N, 대장균군, 탁도, COD<sub>Cr</sub>, 색도의 제거율은 각각 97.4, 98.8, 59.0, 99.9, 99.6, 88.0, 36.2%로 나타났으며, PAC을 투여하여 운전시 COD<sub>Cr</sub> 및 색도의 제거 효율 향상이 기대되어, 본 연구의 MLE MBR 공정의 처리수는 후단에 추가적인 소독처리를 고려하면 중수로 재사용이 가능할 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- 강석태 (2001) 생물막공정에서의 미생물 체외고분자 물질과 용존분리물질의 특성 및 영향, KAIST 공학석사학위 논문.
- 구윤희 (1998) 상수슬러지의 수분분포와 탈수성에 대한 영향인자, 서울시립대학교 공학석사학위 논문.
- 김규진외 1인 (2001) MBR을 이용한 오폐수처리, 한국공업화학회, 12(3), pp. 239-248.
- 김재석 (1999) 막결합형 활성슬러지 공정에서 분말활성탄 첨가가 시스템 성능에 미치는 영향, 서울대학교 공학박사학위 논문.
- 신우균 (2002) Membrane bioreactor를 이용한 중수처리 및 BNR공정에 관한 연구, 서울시립대학교 공학석사학위 논문.
- 안희회 (1999) Pilot-scale 침지형 생물막 공정의 막오염 특성, KAIST 공학석사학위 논문.
- 장인성 (1996) 막결합형 활성슬러지 시스템에서의 막오염 특성연구, 서울대학교 공학박사 학위논문.
- 한국생화학회 (1997) 실험생화학, pp. 197~364. 탐구당.
- Brown, M.J. and Lester, J.N. (1980) Comparison of bacterial extracellular polymer extraction methods, *Applied and Environmental Microbiology*, 40(2), pp. 179-185.
- Brown, M.J and Lester, J.N. (1982) Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and



- activated sludge-1, *Wat. Res.*, **16**, pp. 1539-1548.
- Bura, R., Cheung, M., Liao, B., Finlayson, J., Lee, B.C., Droppo, I.G., Leppard, G.G., and Liss, S.N. (1998) Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix, *Wat. Sci. Tech.*, **37**(4-5), pp. 325-333.
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., and Smith, F. (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry*, **28**(3), pp.350-356.
- Kiff, R.J. and Thompson, R. (1979) Physical methods for the extraction of bacterial exopolymers from activated sludge biomass, *Biotechnology Letters*, **1**, pp. 183-186.
- Nagaoka, H., Ueda, S. and Miya, A. (1996) Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process, *Wat. Sci. Tech.*, **34**(9), pp. 165-172.