

막결합형 연속회분식 생물반응조에서 여과 및 공기공급용으로 분리막을 사용할 때 공기공급이 막여과 성능에 미치는 영향

류관영 · 박병규 · 이정학[†]

서울대학교 화학생물공학부

Filtration Performance in MSBR (Membrane-Coupled Sequencing Batch Reactor) using a Membrane for Both Filtration and Aeration

Kwan-Young Ryu · Pyung-Kyu Park · Chung-Hak Lee[†]

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University

(Received 24 February 2005, Accepted 28 April 2005)

Abstract

An MSBR using a membrane for not only filtration but also aeration (MA-MSBR) was designed to reduce membrane fouling and to enhance water quality, and compared with an MSBR using a membrane for only filtration (BA-MSBR). COD removal efficiency of the MA-MSBR was similar to that of the BA-MSBR, but membrane performance of the MA-MSBR was better than that of the BA-MSBR. The MA-MSBR had more small particles in mixed liquor, so the specific cake resistance of flocs in the MA-MSBR was higher than that in the BA-MSBR. However, in the aerobic reaction step of the MA-MSBR, air went through membrane pores and out of the membrane surface, so cake layers on the membrane surface and a portion of organics adsorbed on membrane pores could be removed periodically. Therefore, cake resistance, R_c , and fouling resistance by adsorption and blocking, R_f , for the MA-MSBR increased more slowly than those for the BA-MSBR. Additionally, in order to compare the energy efficiency for two MSBRs, oxygen transfer efficiency and power to supply air into the reactor by a membrane module and a bubble stone diffuser were measured using deionized water. From these measurements, the transferred oxygen amount per unit energy was calculated, resulting that of MA-MSBR was slightly higher than that of BA-MSBR.

keywords : Wastewater treatment, Sequencing batch reactor (SBR), Membrane, Fouling, Aeration

1. 서론

하·폐수를 처리하기 위한 생물학적 공정에서, 분리막은 주로 고형물을 분리하고 유지하기 위한 목적으로 사용된다. 또한 경우에 따라 생물반응조에 필요한 공기의 공급을 위해서도 사용된다.

첫 번째 목적으로 생물학적 공정에 분리막을 적용시킨 것이 일반적인 MBR(Membrane Bioreactor) 공정이다 (Brindle et al., 1996; Chang et al., 1999; Jefferson et al., 2000). MBR 공정은 기존의 활성 슬러지 공정에 비해서 많은 장점을 가지고 있다. 가장 큰 장점 중 하나는 처리 수질의 향상이다. MBR 공정에서는 오염물의 처리와 고액분리를 하나의 반응조에서 수행할 수 있다. 또한 사용되는 막의 세공에 따라 박테리아뿐 아니라 콜로이드성 물질, 바이러스를 포함한 모든 부유 물질의 완벽한 제거를 통한 높은 처리 수질을 얻을 수 있기 때문에 강화된 규제 요건들을 만족시킬 수 있다.

공정 측면에서도 많은 이점을 얻을 수 있다. MBR 공정

은 사상균의 문제와 탈기 슬러지의 문제를 해결할 수 있기 때문에 활성 슬러지 공정의 운전 제한 요인인 슬러지 체류 시간(SRT)이나 수력학적 체류시간(HRT)에 상관없이 운전이 가능하다. 따라서 MBR 공정은 활성 슬러지 공정에서 필요한 슬러지의 제거 없이 짧은 HRT와 긴 SRT에서도 운전이 가능하게 된다(Bouhabila et al., 2001).

그러나 분리막 표면에 쌓이는 케이크층과 용존성 물질 및 미세한 입자들에 의한 분리막의 오염이 가장 큰 문제이다. 이러한 분리막의 오염은 처리수의 생산량을 감소시키거나, 운전 압력의 상승으로 에너지 비용을 증가시킨다. 또한 잦은 분리막의 세정과 교체를 가져오게 된다. 이러한 문제를 해결하는 것이 MBR 공정의 기본 과제이다.

두 번째 목적 즉, 호기성 반응 단계에서 공기 공급을 하는 목적으로 분리막이 사용될 수 있다(Matuoka et al., 1992; Parameshwaran et al., 1999; Semmens et al., 1999). 분리막은 작은 공기 방울을 만드는데 효과적이어서 적은 양의 공기라도 높은 산소 전달 효과를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 하나의 분리막으로 이 두 가지 목적을 동시에 달성하고자 하였다. 즉, 연속회분식 생물반응조(Sequencing Batch Reactor, SBR)에 분리막을 결합한 막결합형

[†] To whom correspondence should be addressed.
leech@snu.ac.kr

연속회분식 생물반응조(Membrane-coupled Sequencing Batch Reactor, MSBR)에서, 하나의 분리막을 여과뿐 아니라 공기 공급을 위해서도 사용하고자 하였다. 본 연구에서의 MSBR 공정은 원수 유입, 호기, 여과의 운전 주기를 가졌다. 분리막은 호기성 반응 단계에서는 공기공급을 위해서 사용되었고, 여과 단계에서는 막여과에 의한 고액분리를 위해서 사용되었다. 호기성 반응 단계에서 외압형(outside-in) 중공사 형태인 분리막의 내부(lumen side)를 통하여 공기가 들어가고 분리막의 세공을 거쳐 미세 공기 방울로서 분리막 외부로 나오게 되므로, 높은 산소전달 효과를 얻을 수 있어 처리 효율의 향상을 기대하였다. 또한 여과 단계에서 형성된 분리막 표면의 케이크층과 분리막 세공에 흡착된 작은 입자들이, 호기성 반응 단계에서 공기 방울들이 나올 때 일부 제거가 된다면 여과성능의 향상도 기대할 수 있다.

따라서 이러한 효과를 검토하기 위하여, 분리막을 여과용으로만 사용하는 MSBR 공정과, 분리막을 여과 뿐 아니라 공기공급용으로도 사용하는 MSBR 공정, 이 두 공정의 처리 효율과 여과 성능을 비교하였다. 또한 공기 공급 방법 차에 따른 에너지 및 산소전달 효율을 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 장치

본 연구에 사용된 막결합형 연속회분식 생물반응 장치는 Fig. 1과 같다.

분리막을 이용하여 여과만을 수행하고 일반적인 산기석을 이용하여 공기공급을 실시한 막결합형 연속회분식 생물반응조(Bubble-stone Aeration MSBR, 이하 BA-MSBR)와, 분리막을 이용하여 여과와 공기공급을 순차적으로 수행하는 막결합형 연속회분식 생물반응조(Membrane Aeration MSBR, 이하 MA-MSBR)의 여과 성능을 비교하였다. 전체

반응기 부피는 각각 3 L이고, 4시간 주기의 사이클(cycle)로 유입(10 min), 호기성 반응(170 min), 여과(60 min)로 구성되었다. 다른 운전 조건은 Table 1에 나타내었다. 산기석은 분리막 모듈 아래에 설치하여 공기공급 및 분리막 표면에 생성되는 케이크 형성을 줄이는 역할을 하였다. BA-MSBR은 호기성 반응 단계에서 산기석만을 이용하여 유량 4 LPM(=L/min)으로 공기를 공급하였고, MA-MSBR의 경우는 산기석을 이용하여 2 LPM, 분리막을 이용하여 0.4 LPM으로 공기를 공급하였다. 단, 여과 단계에서는 MA-MSBR, BA-MSBR 공히 산기석을 이용하여 4 LPM의 산기를 수행하였다.

여과수는 정량펌프를 이용하여 흡입식으로 생산하였으며, 플럭스는 20 LMH (Lm^2h^{-1})으로 일정하게 유지하였다. 막오염이 진행됨에 따라 막간차압이 상승하였으며, 20 kPa의 막간차압까지 운전하였다.

사용된 분리막은 폴리에틸렌 재질의 중공사 정밀여과막으로 막세공은 0.4 μm , 유효 막면적은 0.061 m^2 이었다.

원수는 합성폐수를 제조하여 사용하였으며 조성은 Table 2와 같다. 탄소와 수소의 주요 원소로 포도당 (glucose)과

Table 1. Operating Conditions of MSBRs

	BA	MA
Flux	20 LMH	
Temp.	25°C	
HRT	12 h	
SRT	15 day	
MLSS	9,750~11,013 mg/L (10,416 ± 634)	9,875~11,500 mg/L (10,733 ± 816)
Air Flow Rate	4 LPM*	2+0.4 LPM**

*Aeration at 4 LPM using only a diffuser (total 3.3 W)

**Aeration at 2 LPM using a diffuser and at 0.4 LPM using a membrane (total 3.3 W)

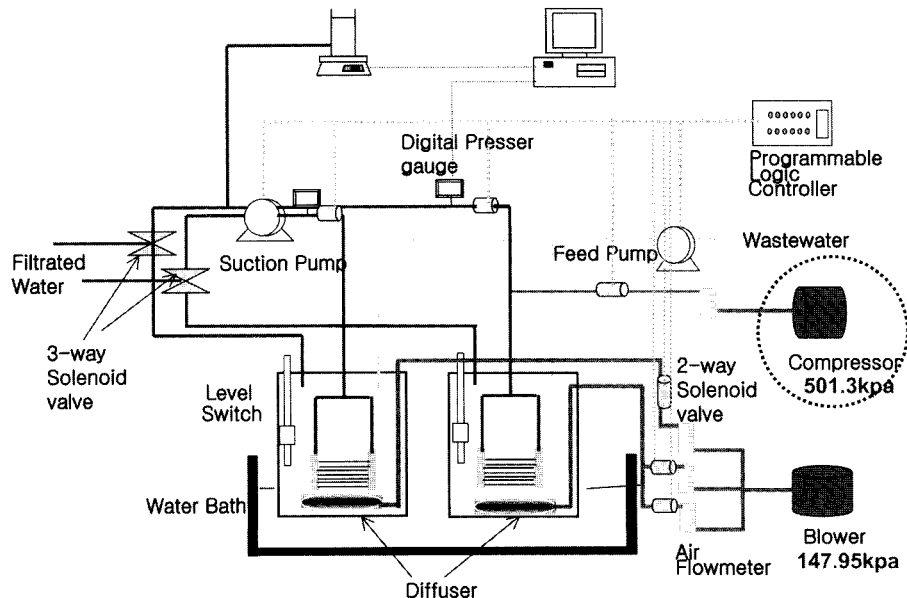


Fig. 1. Schematic diagram of a submerged hollow fiber MSBR.

Table 2. Composition of Synthetic Wastewater

Composition	Concentration(mg/L)
C ₆ H ₁₂ O ₆	984
Bacto peptone	738
Yeast extract	98
(NH ₄) ₂ SO ₄	787
KH ₂ PO ₄	157
MgSO ₄ · 7H ₂ O	197
MnSO ₄ · 7H ₂ O	18
FeCl ₃ · 6H ₂ O	1
CaCl ₂ · 2H ₂ O	123

황산 암모니움(ammonium sulfate)을 이용하였다. 원수의 COD는 3,000 mg/L이며, 호기성 조건의 pH 조절을 위해서 중탄산나트륨(sodium bicarbonate)을 이용하였다.

2.2. 분석 방법

부유 미생물의 농도(Mixed Liquor Suspended Solid, MLSS)는 표준 시험법(Standard methods)의 방법을 이용하였다(APHA, 1998). pH와 DO는 전극(WTW, Germany)을 이용하여 측정하였고, COD(COD_{cr})는 분광광도계(DR 4000, Hach, U.S.A)를 이용하여 측정하였다. 미생물 플록의 입자 크기 및 분포를 측정하기 위하여 레이저 산란방식(laser scattering)의 입도분석기(Malvern Mastersizer E, UK)를 사용하였다. 체외 고분자 물질(Extracellular Polymeric Substance, EPS)은 열 처리법을 이용하여 추출하였고, 단백질(Protein)과 다당류(Polysaccharide)의 농도를 측정하였다. 단백질 성분은 Lowry법을 사용하였고(Holme et al., 1983) 다당류 측정은 페놀-황산(Phenol-sulfuric acid)법을 이용하였다(Dubois et al., 1956). 부유 미생물이나 분리막 표면의 케이크층에서의 작은 미생물 입자 분석을 위해서 위상차현미경(Eclipse E600, Nikon, Japan)과 이미지 분석 프로그램(Image-Pro Plus, Media cybernetics Inc., USA)을 이용하였다. 케이크층의 미생물 입자 분석은 분리막 표면에서 채취한 케이크층을, 부유상과 동일한 농도범위에 들도록, 처리수에 재부유(resuspend)시킨 후 수행하였다. 케이크가 쌓인 막표면 분석은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM T-200, JEOL, Japan)을 사용하였다.

미생물 플록이 쌓여 형성되는 케이크층의 여과 비저항을 회분식 여과 실험을 통하여 측정하였다. 회분식 여과실험은 비교반 셀(Amicon 8200, USA)을 사용하였다. 이 때 사용된 분리막은 0.22 μm의 세공 크기를 가진 친수성 PVDF (polyvinylidene difluoride) 재질이었다. 케이크층의 비저항 값(α)은 식 (1)의 $1/J^2$ 와 t 를 도시하여 그 기울기로부터 계산하였고, 케이크층의 압축도(n)는 식 (2)를 이용하여 계산하였다(Chudacek et al., 1984).

$$\frac{1}{J^2} = \left(\frac{R_m \mu}{\Delta P} \right)^2 + \frac{2\mu C_b \alpha}{\Delta P} t \quad (1)$$

$$\alpha = \alpha_0 \Delta P^n \quad (2)$$

여기서 J 는 여과 플럭스, R_m 은 분리막의 고유 여과저항, μ 는 여과수의 점도, ΔP 는 막간차압, C_b 는 부유 미생물 농도(MLSS), t 는 여과 시간, α 는 케이크층의 비저항값, n 은 압축도이다.

2.3. 여과 저항 분석

여과 유량과 막간차압(TMP)사이의 관계는 저항 모델을 이용하여 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다(Choo et al., 1996a).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad R_t = R_m + R_c + R_f \quad (3)$$

이때 R_t 는 전체 막여과저항, R_c 는 케이크 저항, R_f 는 세공 흡착 및 막음(blocking)으로 인한 막여과 저항이다. R_m 은 운전 전에 증류수를 이용하여 측정하였고, R_t 는 운전중료시점에 플럭스와 막간차압을 측정하여 계산하였다. 막표면의 케이크층을 제거한 후 $R_m + R_f$ 를 측정할 수 있으므로 이를 이용하여 R_f , R_c 를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

두 MSBR 공정의 처리효율과 여과성능을 비교하였다. 또한 두 공정의 여과 성능에 영향을 주는 인자를 찾기 위해 다각도로 분석하였다. 마지막으로 두 공정의 에너지 및 산소전달 효율을 분석하였다.

3.1. 처리 효율

두 공정의 처리효율을 비교하기 위해서 COD를 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

시료의 채취는 호기성 반응 단계 직후, 여과 단계 직전에 행하였다. 앞서 MA-MSBR에서 더 높은 산소전달효율을 보여 처리효율이 더 높을 것으로 예상했던 것과 달리, 두 공정에서 공기 공급 방법에 따른 처리 효율 차이는 크게 나타나지 않았다.

Table 3. COD of Broth and Permeate in Two MSBRs (Influent COD = 3,000 mg/L)

	Broth(mg/L)	Permeate(mg/L)
BA	23.2 ~ 33.7	20.1 ~ 25.2
	(28.0 ± 5.3)	(21.8 ± 2.9)
MA	32.0 ~ 40.6	25.4 ~ 35.2
	(36.0 ± 4.3)	(29.2 ± 5.3)

용존 산소량의 수준을 고려하여 보면 호기성 반응 단계 마지막에 측정된 용존 산소량은 MA-MSBR에서는 약 6.8 mg/L, BA-MSBR에서는 약 6.5 mg/L정도를 나타내었으나, BA-MSBR이 오히려 MA-MSBR보다 약간 더 높은 처리 효율을 보였다. 이러한 현상의 원인에 대해서는 이후에 다시 분석하도록 하겠다.

3.2. 여과 성능

두 MSBR 공정의 여과 성능을 비교하기 위해서 플럭스를 20 LMH로 일정하게 유지하면서 침지형 정밀여과를 수행하였다. 운전하는 동안 시간에 따른 막간 차압의 변화를 지속적으로 모니터링을 하였고 Fig. 2에 나타내었다. 공정의 운전은 비교적 단기간 내에 수행하였는데 이는 장기 운전을 위한 공정의 최적화보다는 두 공정의 상대비교에 초점을 맞추었기 때문이다. MA-MSBR의 경우는 20 kPa에 도달하는 데 227시간(4시간 사이클 약 57회 반복)이 걸린 반면에 BA-MSBR의 경우에는 80시간(4시간 사이클 약 20회 반복)이 걸렸다. 다시 말해서 20 kPa까지 BA-MSBR이 MA-MSBR보다 약 2.8배 빠르게 막오염이 진행되었다.

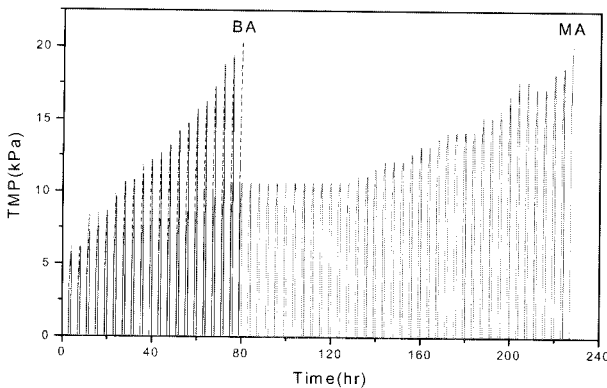


Fig. 2. Variations of transmembrane pressure (TMP) during the operation of BA and MA MSBRs.

일반적으로 막오염은, COD 성분이나 EPS와 같이 반응기 내 존재하는 용존성 혹은 콜로이드성 물질이 막의 세공을 막거나 막세공 내부 혹은 막표면에 흡착하여 진행되기도 하고, 미생물이 막표면에 케이크층을 형성하여 진행되기도 한다. 따라서 두 공정에서의 막오염 진행 속도 차의 원인을 규명하기 위하여 다음과 같이 분석하였다.

3.2.1. COD와 EPS 분석

처리효율 분석에서 보였듯이 두 공정에서 COD 처리 효율은 큰 차이를 보이지 않았다(Table 3). 따라서 COD 성분의 흡착에 의한 막오염만으로는 Fig. 2와 같은 큰 여과 성능차이를 설명하기 어렵다.

체외 고분자 물질인 EPS는 세포의 용형 및 대사산물의 결과로서, 미생물 플록의 주위를 감싸고 있는 부착성(Bound) EPS와 플록 밖으로 배출되어 용액상에 존재하는

용존성(Soluble) EPS로 나눌 수 있다(Hsieh et al., 1994; Nielsen et al., 1997). 이러한 EPS는 분리막 세공이나 표면에 흡착할 가능성이 크므로 분리막의 여과성능에 부정적 영향을 주게 된다(Chang et al., 1998; Chang et al., 1999; Nagaoka et al., 1997). EPS에는 여러 가지가 있으나, 본 연구에서는, 생물학적 처리 공정에서 EPS 구성물질의 대부분을 차지하는 다당류와 단백질의 양을 측정하였다(Burns, 1998; Jahn et al., 1998; Nielson et al., 1997). 그러나 Table 4에서 볼 수 있듯이 그 차이가 크지는 않았으며, COD와 유사하게 오히려 MA-MSBR의 EPS가 BA-MSBR보다 약간 높았다.

결국, 막오염을 일으킬 용존성 혹은 콜로이드성 물질의 대부분을 차지하는 COD 성분과 EPS 성분이 큰 차이는 보이고 있지 않지만 BA-MSBR보다 MA-MSBR의 것이 오히려 조금 컸다. 따라서 막세공이나 막표면에의 흡착에 의한 막오염은 두 공정의 여과성능 차이의 주요한 요인은 아니며, 케이크층의 형성에 의한 막오염이 MA-MSBR에서 BA-MSBR보다 두드러지게 나타났을 것이라고 추정하였다. 따라서 다음과 같이 케이크층의 비저항을 측정하였다.

3.2.2. 케이크층의 비저항

케이크층의 비저항은 여과 과정동안에 분리막 표면에 쌓이는 미생물 케이크층의 특성을 나타내는 매개 변수이다. 따라서 BA-MSBR과 MA-MSBR의 미생물 케이크층의 특성 차이를 조사하기 위해서 케이크층의 비저항값을 측정하였다. MA-MSBR과 BA-MSBR의 비저항값을, 막간차압을 5-25 kPa로 변화시키면서 측정하여, Fig. 3에 나타내었다.

그 결과 MA-MSBR의 비저항값이 BA-MSBR보다 약 10

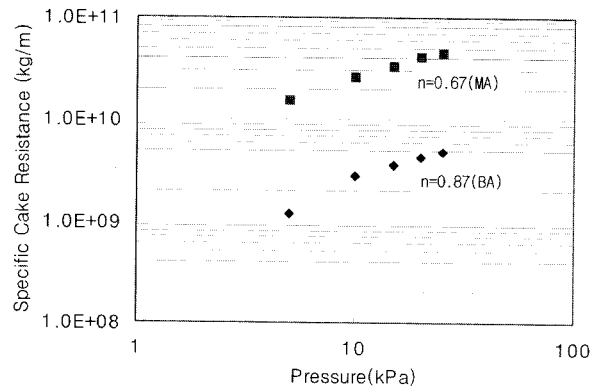


Fig. 3. Specific cake resistances of Microorganisms in BA and MA MSBRs.

Table 4. Protein and Polysaccharide Concentrations of EPS in BA and MA MSBRs

	Polysaccharide (mg/gVSS)		Protein (mg/gVSS)	
	Bound	Soluble	Bound	Soluble
BA	33.3 ~ 36.4 (34.9 ± 2.2)	0.70 ~ 0.75 (0.72 ± 0.04)	37.0 ~ 37.3 (37.1 ± 0.3)	0.67 ~ 0.70 (0.69 ± 0.02)
MA	37.2 ~ 38.2 (37.7 ± 2.2)	0.78 ~ 0.82 (0.80 ± 0.03)	37.3 ~ 37.7 (37.5 ± 0.3)	0.74 ~ 0.77 (0.76 ± 0.02)

배 높았다. 이것은 MA-MSBR이 BA-MSBR보다 케이크층에 의한 막여과 성능 악화가 잠재적으로 더 큰 것을 시사한다. 즉 같은 양의 케이크층이 형성된다면 MA-MSBR에서 케이크층의 저항이 10배 더 높게 된다.

이와 같이 비저항 차이가 나는 이유는 다음과 같이 분석할 수 있다. Carman-Kozeny 식에 따르면 미생물 플록의 입도 분포는 중요한 인자로서 비저항값을 결정하게 되며 입도가 클수록 비저항은 작아진다(Chudacek et al., 1984; Wisniewski et al., 1998). 따라서 BA-MSBR과 MA-MSBR의 미생물 입도 분포를 측정하였다(Fig. 4).

BA-MSBR의 평균 입도가 225.19 μm 로서 MA-MSBR의 122.78 μm 보다 2배 가량 크게 나타났다. 이것은 BA-MSBR이 MA-MSBR보다 보다 더 작은 비저항값을 갖게 되는 한 요인이다.

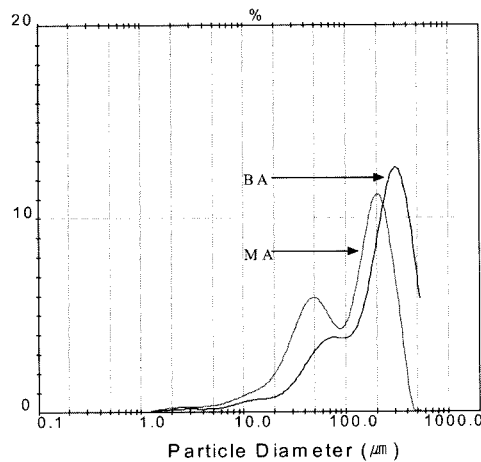


Fig. 4. Particle size distributions of BA and MA MSBRs.

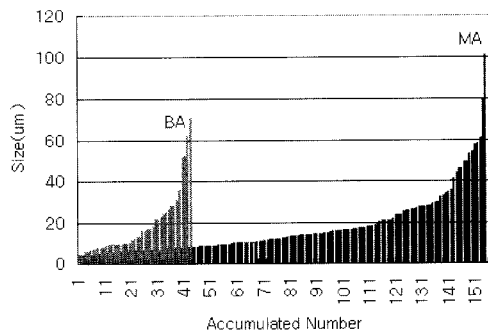


Fig. 5. Result of image analysis : accumulation number of particles in a $500 \times 500 \mu\text{m}$ image according to particle size.

이러한 큰 미생물 플록뿐 아니라 플록 주변의 미세한 (수 μm) 입자들 또한 케이크층의 비저항에 중요한 인자이다. 이를 세밀하게 관찰하기 위하여 위상차 현미경을 통해 이미지를 생성하고, 이를 정량분석하기 위해 이미지 분석 프로그램을 이용하였다. Fig. 5는 그 측정결과를 보여준다. MA-MSBR의 경우가 BA-MSBR보다 작은 입자를 더 많이 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과 역시 BA-MSBR이 MA-MSBR보다 보다 더 작은 비저항값을 갖게 됨을 뒷받침한다.

그러나 중요한 것은, 지금까지 분석한 바에 따르면 MA-MSBR의 여과 성능이 BA-MSBR보다 좋지 않아야 함에도 불구하고, 실제로는 Fig. 2에서 보았듯 그 반대의 결과를 보여주었다는 것이다. 즉, 그 차이가 비록 작기는 하나 MA-MSBR의 COD와 EPS 성분이 BA-MSBR보다 조금 많았으며, 더구나 MA-MSBR의 케이크 비저항값은 BA-MSBR보다 10배나 높았으나, 운전 시간은 MA-MSBR이 더 길었다.

따라서 지금까지 분석된 요인들에 의해 나타날 막여과 성능에서의 효과들을 역전시킬 어떤 다른 인자가 있는지 찾아내고자 하였다. 다음에 이에 대해 논의해 보겠다.

3.2.3. 막 여과 저항

BA-MSBR과 MA-MSBR의 여과저항값들(R_c , R_f , R_t)을 운전이 20, 40, 60, 80시간 지난 후에 측정하였다(Table 5). 실제 운전된 분리막의 여과저항을 분석함으로써 반응조 내에서 어떠한 현상이 일어났는지 알아보하고자 한 것이다. 같은 운전시간에 대해, MA-MSBR의 경우가 BA-MSBR보다 더 작은 총 여과저항(R_t)값을 가졌으며 그 차이는 시간이 갈수록 더욱 두드러지게 나타났다. 총 여과 저항 R_t 는 막 자체의 여과 저항 R_m 과 케이크층의 여과 저항 R_c , 그리고 막세공내의 흡착이나 막힘에 의한 여과 저항 R_f 의 합으로 규정하였다. 이 때 총 여과 저항 차이에 가장 크게 기여한 것은 케이크층의 여과저항 R_c 이었다. R_c 값은 초기에는 유사 하였으나, 80시간이 지났을 때 MA-MSBR의 R_c 가 $8.60 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 으로 BA-MSBR의 R_c $2.05 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 보다 약 2.4 배나 작았다. 또한 막세공 흡착 및 막음으로 인한 저항인 R_f 역시 시간이 갈수록 MA-MSBR과 BA-MSBR에서 차이를 보여 총 여과저항 차이에 기여하고 있다.

앞서 COD 처리 효율과 EPS를 분석한 결과 MA-MSBR이 BA-MSBR보다 컸다. 용존성 혹은 콜로이드성인 COD와 EPS의 농도가 클수록 막세공에의 흡착과 막세공 막힘

Table 5. Resistances of BA and MA MSBRs

Operation Time (h)	R_m^*		R_c		R_f		R_t	
	BA	MA	BA	MA	BA	MA	BA	MA
20	7.06	7.02	5.30	5.00	1.66	1.26	14.0	13.3
40	7.05	7.07	10.2	5.20	1.96	1.28	19.2	13.6
60	7.13	7.10	15.7	6.20	2.20	1.35	25.0	14.7
80	7.04	7.05	20.5	8.60	2.35	1.38	29.9	17.0

*Resistances($\times 10^{11} \text{ m}^{-1}$), $R_t = R_m + R_c + R_f$

에 의한 막오염이 더욱 커야 함에도 불구하고, MA-MSBR의 R_f 의 증가가 BA보다 훨씬 더 늦춰진 것이다. 또한 케이크층의 비저항도 MA-MSBR의 것이 BA-MSBR보다 10배 가량 컸지만, 정작 케이크층의 저항 R_c 는 MA-MSBR이 훨씬 더 작았다.

이러한 현상의 원인을 규명하고자 하였다. 우선 케이크층의 비저항이 크지만 케이크층의 저항이 작다는 것은 그만큼 쌓인 케이크층의 양이 작다는 것을 의미한다.

$$R_c = \frac{\alpha M}{A} \quad (4)$$

여기서 M은 케이크층의 질량, A는 유효막면적이다.

그러나 Table 1에서 보듯이 MA-MSBR의 부유미생물 양은 BA-MSBR과 유사하거나 약간 높고, 또한 여과하는 동안의 폭기량은 두 공정에서 동일하게 수행하였으므로 MA-MSBR에서 쌓이는 케이크의 양이 BA-MSBR보다 작지 않아야 한다. 따라서 다음과 같이 생각하였다.

Fig. 6에 나타내었듯이 호기성 반응 단계에서 두 공정의 차이가 발생하는 것으로 생각된다. 호기성 반응 단계에서는 두공정의 공기 공급 방법이 분명히 차이가 난다. BA-MSBR에서는 산기적으로 4 LPM의 공기를 공급해주고, MA-MSBR에서는 산기적으로 2 LPM, 분리막을 통해서 0.4 LPM을 공급한다. 비록 분리막에 의한 공기공급 시 그 공기방울의 크기가 작지만 분리막의 역세척 방향과 동일한 방향으로 공급해주기 때문에 Fig. 6의 (b)처럼 분리막 표면에 쌓여 있던 일부 입자들이 부유상으로 떨어져나간 것으로 추정된다.

실제로 이러한 현상이 발생하였는지 살펴보기 위해, 호기성 반응 단계가 끝난 직후 두 반응기의 부유상과 부착상에서 이미지 분석에 의한 입도분포를 측정하였다(Fig. 7). BA-MSBR에서 분리막에 부착된 부분(AP)이 부유상(SP)보다 작은 입자들이 더 많이 존재하였다. 예를 들어 BA-MSBR에서 분리막에 부착된 부분(AP) 즉 케이크층의 재부유(resuspend) 용액으로 슬라이드를 만들었을 때, 200 ×

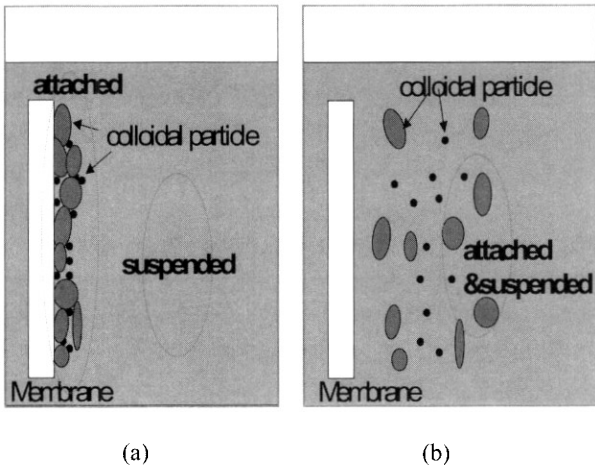


Fig. 6. Distribution of particles in reactors at aerobic phase : (a) BA-MSBR and (b) MA-MSBR.

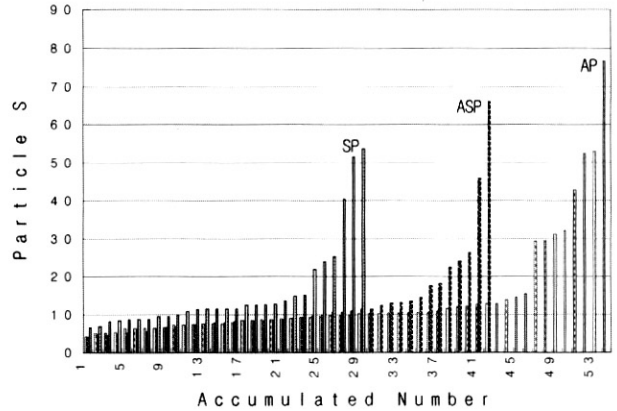


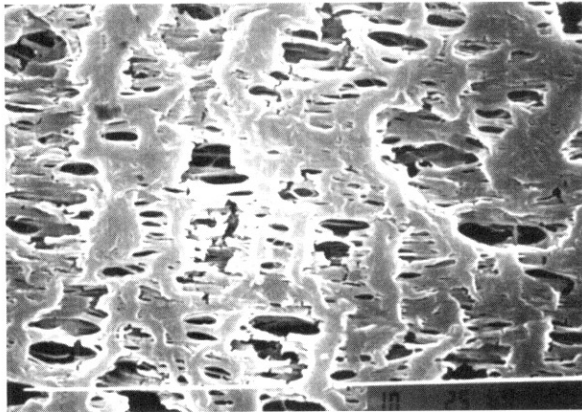
Fig. 7. Result of image analysis : accumulation number of particles in a 200 × 200 μm image according to particle size (a) attached part (AP) in BA-MSBR, (b) suspended part (SP) in BA-MSBR and (c) attached and suspended part (ASP) in MA-MSBR.

200 μm의 이미지내에 10 μm이하의 입자들은 약 30개 정도 존재하였다. 그러나 BA-MSBR에서 부유상(SP) 미생물은 200 × 200 μm의 이미지내에 10 μm이하의 입자들이 약 10개 정도 존재하였다. 따라서 부유상보다는 부착상 즉 막표면의 케이크층내의 미생물 입자들이 더 작다는 것을 알 수 있다. 이것은 폭기에 의해 입자들이 분리막 표면에 접근하는 방향과 반대 방향으로 역전달(backtransport)이 일어나며, 입자의 크기가 클수록 역전달 속도가 증가하기 때문이다.

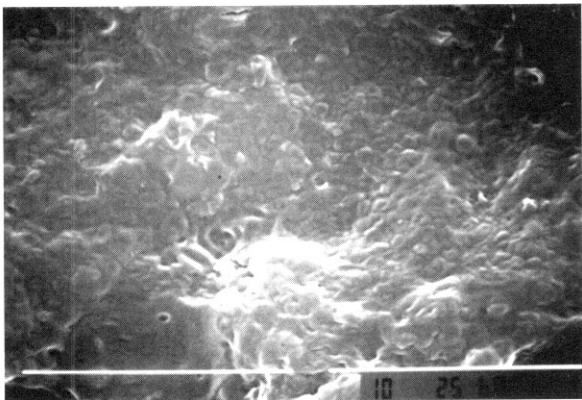
MA-MSBR의 부착상도 BA-MSBR과 유사한 분포를 나타내었다. 그러나 MA-MSBR의 부유상(ASP)을 측정된 결과 BA-MSBR의 부유상(SP)보다는 작은 입자들이 더 많이 존재함을 알 수 있다. 이것은 호기성 반응 단계에서 분리막 공기공급에 의해 케이크층의 작은 미생물 입자들이 부유상으로 떨어져나갔기 때문이다. (MA-MSBR에서는 이전 여과 단계에서의 부착상이 호기성 반응 단계의 부유상에 공존하므로 Fig. 6과 Fig. 7에 ASP(attached and suspended part)라고 표시하였다.) 따라서 여과 단계에서 다시 분리막의 표면에 케이크가 서서히 형성되더라도 다음 호기 단계에서 다시 떨어져나오게 되며, 이러한 것이 반복되면서 MA-MSBR과 BA-MSBR의 분리막 표면의 케이크 양은 점점 차이가 나게 된 것이다. 이에 따라 Fig. 4에서 보듯, MA-MSBR 공정의 경우 BA-MSBR 보다 반응기 용액상 미생물 플록의 입도 분포가 전반적으로 약간 작고 또한 약 50 μm부근에서 피크가 BA-MSBR에 비해 높게 나타났다.

Fig. 8은 이와 같은 현상에 의한 차이를 극명하게 보여준다. 운전이 종료된 후 분리막 표면을 주사전자현미경(SEM)을 통해 분석한 이미지로, BA-MSBR의 것인 (b)에는 케이크가 두껍게 형성되어있으나 MA-MSBR의 것인 (c)에는 케이크가 형성되어 있는 곳도 있으나 떨어져나간 막세공이 드러나 있는 부분도 보인다.

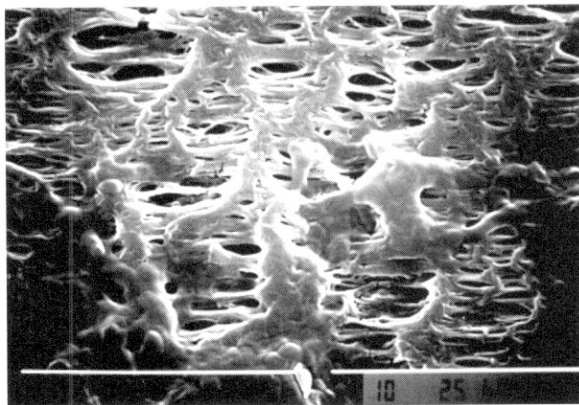
결국 MA-MSBR에서 케이크의 비저항이 훨씬 크에도 불구하고 케이크 여과 저항 R_c 값이 작은 것은 호기성 반응단계에서 분리막을 통한 공기공급 시에 케이크층의 일부 입



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Microscopic images of cake layers on membrane surfaces (X 5000): (a) new membrane, (b) the membrane used in the BA-MSBR process, and (c) the membrane used in the MA-MSBR process.

자들이 털려나오는 것이 반복되어 케이크층의 양이 줄어들었기 때문이다.

또한 이러한 과정에서 막세공 흡착과 막음을 통해 막오염을 일으켰던 COD와 EPS 성분 중 일부가 반응조 내로 용출되고, 이에 따라 MA-MSBR에서의 R_f값은 줄어들고 COD 성분과 EPS 성분이 증가하여 BA-MSBR보다 약간 높게 되었을 것이다.

결론적으로, 분리막에 의한 공기공급을 통해 처리효율의

향상은 이루어지지 않았지만, 케이크 형성 및 막세공 흡착 또는 막힘에 의한 막오염을 완화시켜줌으로써 전체적인 막여과 성능을 크게 향상시켜 주었던 것이다.

3.3. 에너지 및 산소전달 효율

마지막으로 두 공정의 에너지 효율과 단위 에너지 당 산소 전달 효율을 살펴보고자 한다. 분리막을 이용하는 경우와 산기석을 이용하는 경우의 유량에 따른 소비에너지량을 계산하고 산소 전달량을 측정하였다. 이 두 결과를 이용하여 단위에너지당의 전달되는 산소량을 계산하여 두 공정의 에너지 효율을 비교하였다.

3.3.1. 공기공급을 위해 필요한 에너지 비교

공기압축펌프(blower)의 소비에너지는 표준 조건인 온도 20°C(68°F), 압력 14.7 lb_f/in² (760 mmHg), 비습도 36%에서 계산하였다. 이 때 공기의 밀도는 0.0075 lb/ft³(1.20 kg/m³)이다. 단열 상태로 가정을 하고 식 (5), (6)을 이용하였다.

$$P_w = \frac{wRT_1}{550ne} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right) - 1 \right] \quad (5)$$

(U.S. customary Units)

$$P_w = \frac{wRT_1}{29.7ne} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right) - 1 \right] \quad (6)$$

(SI Units)

where,

P_w = power requirement of each blower, hp(kW)

w = weight of air, lb/s(kg/s)

R = engineering gas constant for air

$$= 55.3 \text{ ft} \cdot \text{lb} / (\text{lb air}) \cdot \text{°R}$$

(Note: °R = °F + 460)

$$= 8.314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{°K}$$

T₁ = absolute inlet temperature, °R (°K)

P₁ = absolute inlet pressure, lb_f/in² (atm)

P₂ = absolute outlet pressure, lb_f/in² (atm)

n = (k-1)/k = 0.283 for air

k = 1.395 for air

e = efficiency

(usual range for compressors = 0.70 ~ 0.90)

Fig. 9는 순수한 물에서 공기 유량에 따른 산기석과 분리막의 소비에너지를 보여준다. 두 경우 다 공기 유량이 증가함에 따라 필요로 하는 에너지는 증가하지만, 분리막의 경우가 모든 공기 유량에서 더 높은 에너지를 필요로 하였다. 왜냐하면 공기를 공급하기 위해서는 분리막이 산기석보다 약 3.5배 높은 압력이 필요하기 때문이다.

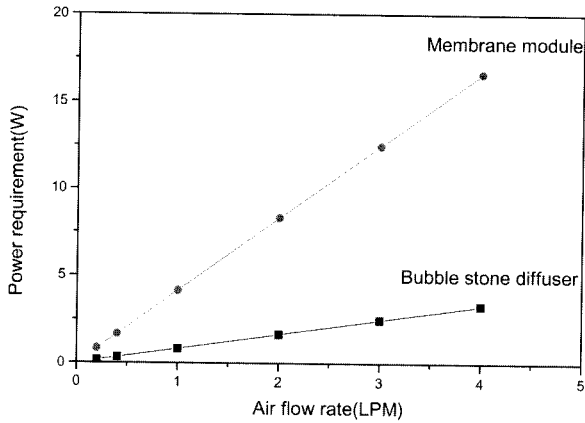


Fig. 9. Power requirement of aeration by bubble stone diffuser and membrane module.

3.3.2. 산소 전달 효율 비교

Fig. 10은 순수한 물에서 공기 유량에 따른 산기석과 분리막의 K_La 값을 보여준다. 같은 유량의 공기를 공급할 경우 분리막의 산소 전달 계수가 산기석보다 우수하게 나타났다. 이러한 이유는 분리막을 통해서 생성된 작은 공기 방울의 경우가 더 넓은 표면적을 형성하여 산소 전달 효과를 크게 할 수 있고, 상승속도 또한 작아지기 때문에 공기 방울과 물의 접촉시간을 증가시키기 때문이다.

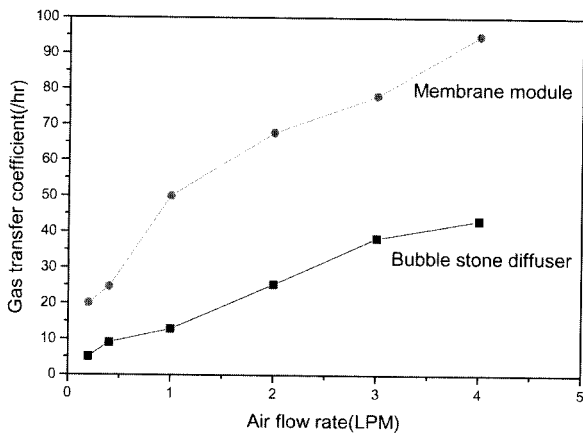


Fig. 10. Oxygen transfer coefficient of bubble stone diffuser and membrane module in deionized water.

3.3.3. 단위에너지당의 전달되는 산소량

앞서 측정된 K_La 값을 이용하여 전달되는 산소량을 식 (7)에 의해서 계산하였다.

$$\text{Transferred } O_2 = K_La \times C^* \times V \tag{7}$$

where

K_La : Oxygen transferred coefficient [hr^{-1}]

C^* : Saturated concentration of oxygen in water [mg/L]
(9.09 mg/L at 20°C)

V : volume of liquid [L]

(3 L of working volume)

또한 산기석과 분리막의 단위에너지당의 전달되는 산소량을 식 (8)을 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Transferred } O_2/\text{unit energy} \\ = K_La \times C^* \times V / P \end{aligned} \tag{8}$$

where P : Power [W]

Fig. 11은 순수한 물에서 각각의 공기 유량에서의 산기석과 분리막의 단위에너지당의 전달되는 산소량을 보여준다. 같은 유량의 공기를 공급할 때 분리막에 의한 공기공급이 단위 에너지 당 전달되는 산소량은 작았다.

그러나 본 연구에서와 같이 동일한 에너지를 사용하면서 분리막에 의한 공기공급과 산기석에 의한 공기공급을 병행하는 것이 더 효율적이다. 본 연구에서는 BA-MSBR의 경우 산기석으로만 4 LPM, MA-MSBR의 경우 산기석으로 2 LPM, 분리막으로 0.4 LPM의 공기를 공급하였다. 이 때 소비되는 에너지는 두 MSBR에서 3.3 W로 동일하였다. 그러나 산소 전달량을 각각 계산하면,

BA-MSBR :

$$3.28 \text{ W} \times 0.36 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{W}) = 1.2 \text{ g/h}$$

MA-MSBR :

$$\begin{aligned} 1.66 \text{ W} \times 0.40 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{W}) \\ + 1.64 \text{ W} \times 0.42 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{W}) = 1.4 \text{ g/h} \end{aligned}$$

으로 MA-MSBR의 경우가 더 높았다.

본 연구에서는 이러한 산소전달 효율의 증가로 인한 처리 효율의 증가 효과를 거두지 못했다. 그러나 이는 앞서 설명한 바와 같이 분리막에 의한 공기 공급 시 분리막에 흡착된 오염물이 다시 반응조 내 용액상으로 이동하기 때문이었다. 분리막에 의한 공기공급이 더 효율적으로 이루어지도록 최적의 압력과 유량 등의 조건을 찾아낸다면 처리 효율의 향상 효과를 거둘 수 있을 것으로 생각한다. 그것이 가능하다면 분리막을 통한 공기공급을 통해 막여과 성능 향상과 처리효율 향상, 나아가 운전 에너지 향상의 효

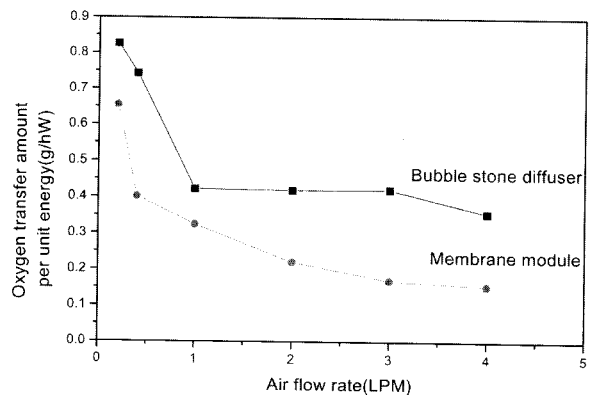


Fig. 11. Transferred oxygen amount per unit energy of bubble stone diffuser and membrane module in deionized water.

과까지 얻을 수 있을 것이며, 이를 더 연구를 진행해야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 분리막을 여과 뿐 아니라 공급용으로도 사용하는 막걸합형 연속회분식 생물반응조를 구성하고, 이를 분리막을 여과용으로만 사용하는 막걸합형 연속회분식 생물반응조와 비교하여 처리 효율과 여과 성능을 살펴보았다. 또한 공기 공급 방법 차에 따른 에너지 및 산소전달 효율을 비교 분석하여 다음과 같은 결론을 내렸다.

- 1) 분리막을 이용하여 공기공급과 여과를 수행하는 경우가 여과만을 수행하는 경우보다 여과 성능이 좋았다. 전자의 경우 막표면에 형성되는 케이크의 비저항이 훨씬 큰 예도 불구하고 실제 케이크 여과 저항값이 작았으며, 이것은 호기성 반응 단계에서 분리막을 통한 공기공급 시에 케이크층의 일부 입자들이 털려나오는 것이 반복되어 케이크층의 양이 줄어들었기 때문이다. 또한 이러한 과정에서 막세공 흡착과 막음을 통해 막오염을 일으켰던 COD와 EPS 성분 일부 또한 반응조 내로 용출되는 것도 막오염 완화에 영향을 끼쳤다.
- 2) 분리막에 의한 공기공급을 실시하는 공정에서 COD로 살펴본 두 공정의 처리 효율은 큰 차이를 보이지 않았으며 오히려 분리막에 의한 공기공급을 실시하는 공정에서의 COD값이 약간 높았다. 이것은 호기성 반응 단계에서 분리막에 의한 공기공급 시 막세공 흡착과 막음을 통해 막오염을 일으켰던 COD 성분 중 일부가 반응조 용액상으로 이동하였기 때문이다.
- 3) 분리막을 이용하여 공기를 공급하는 방법은 동일한 유량을 얻기 위해서는 더 많은 에너지가 필요하지만 산소전달효율이 높아, 동일한 산소전달효율을 얻기 위한 에너지는 오히려 약간 낮다. 분리막을 이용하여 공기공급을 산기석을 이용한 공기공급과 병행한 공정에서 산기석만을 이용한 공정의 것보다 약간 더 높은 단위에너지당 산소전달량을 보였다.

참고문헌

APHA, *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington D.C (1998).

Bouhabila, E. H., Ben Aim, R. and Buisson, H., Fouling Characterization in Membrane Bioreactors, *Sep. Pur. Tech.*, **22-23**, pp. 123-1321 (2001).

Brindle, K. and Stephenson, T., The Application of Membrane Biological Reactors for the Treatment of Wastewater, *Biotechnol. Bioeng.*, **49**, pp. 601-610 (1996).

Burns, R. G., *Microbial and Enzymic Activities in Soil Biofilms*, In : Characklis W. G., Wilderer P. A. (eds) *Structure and Function of Biofilms*, Wiley, Chester, pp. 333-349 (1998).

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**, pp. 221-233 (1998).

Chang, I. S., Lee, C. H. and Ahn, K. H., Membrane Filtration Characteristics in Membrane Coupled Activated Sludge System the Effect of Floc Structure of Activated Sludge on Membrane Fouling, *Sep. Sci. & Tech.*, **34**, pp. 1743-1758 (1999).

Chiemchaisri, C. and Yamamoto, K., Performance of Membrane Separation Bioreactor at Various Temperatures for Domestic Wastewater Treatment, *J. Membr. Sci.*, **87**, pp. 119-129 (1994).

Choo, K. H. and Lee, C. H., Membrane Fouling Mechanisms in the Membrane-Coupled Anaerobic Bioreactor, *Wat. Res.*, **30**(8), pp. 1771-1780 (1996a).

Choo, K. H. and Lee, C. H., Effect of Anaerobic Digestion Broth Composition on Membrane Permeability, *Wat. Sci. Tech.*, **34**(9), pp. 173-179 (1996b).

Chudacek, M. W. and Fane, A. G. The Dynamics of Polarization in Unstirred and Stirred Ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, **21**, pp. 145-160 (1984).

Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F., Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, *Anal. Chem.*, **28**, pp. 350-356 (1956).

Holme, D. J. and Pect, H., *Analytical Biochemistry*, Longman, pp. 395-396 (1983).

Hsieh, K. M., Murgel, G. A., Lion, L. W. and Shuler, M. L., Interactions of Microbial Biofilms with Toxic Trace Metals 1. Observation and Modeling of Cell Growth, Attachment, and Production of Extracellular Polymer, *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, pp. 219-231 (1994).

Jahn, A. and Nielsen, P. H., Cell biomass and exopolymer composition in sewer biofilms, *Wat. Sci. & Tech.*, **37**, pp. 17-24 (1998).

Jefferson, B., Laine, A. L., Judd, S. J. and Stephenson, T., Membrane Bioreactors and Their Role in Wastewater Reuse, *Wat. Sci. & Tech.*, **41**(1), pp. 197-204 (2000).

Kim, J. S., Lee C. H. and Chun, H. D., Comparison of Ultrafiltration Characteristics between Activated Sludge and BAC Sludge, *Wat. Res.*, **32**(11), pp. 3443-3451 (1998).

Lee, J., Ahn, W. Y. and Lee, C. H., Comparison of the Filtration Characteristics between Suspended and Attached Growth Microorganisms in Submerged Membrane bioreactor, *Wat. Res.*, **35**(10), pp. 7-16 (2001).

Lee, J. C., Kim, J. S., Kang, I. J., Cho, M. H., Park, P. K. and Lee, C. H., Potentials and Limitation of Alum or Zeolite Addition to Improve the Performance of Submerged Membrane Bioreactor, *Proceeding of 1st World Congress of the International Water Association(Paris 2000)*, Book II, pp. 252-259 (2000).

Matuoka, H., Fukada, S. and Toda, K., High Oxygen Transfer Rate in New Aeration System using Hollow Fiber Membrane, *Biotechnol. Bioeng.*, **40**, pp. 346-382 (1992).

Nagaoka, H., Yamanishi, S., and Miya, A., Modeling of Biofouling by Extracellular Polymers in a Membrane

- Separation Activated Sludge, *Wat. Sci. & Tech.*, **38**, pp. 497-504 (1998).
- Nielsen, P. H., Jahn, A. and Palmgren, R., Conceptual Model for Production and Composition of Exopolymers in Biofilms, *Wat. Sci. & Tech.*, **36**, pp. 11-19 (1997).
- Parameshwaran, K., Visvanathan, C. and Ben Aim, R., Membrane as Solid/Liquid Separator and Air Diffuser in Bioreactor, *J. Environ. Eng.*, **125**, pp. 825-834 (1999).
- Park, H., Choo, K. H., and Lee, C. H., Flux Enhancement with Powdered Activated Carbon Addition in the Membrane Anaerobic Bioreactor, *Sep. Sci. & Tech.*, **34**(14), pp. 2781-2792 (1999).
- Semmens, M. J., John, S. G. and Anita, A., An Analysis of Bubble Formation using Microporous Hollow Fiber Membranes. *Wat. Res.*, **71**(3), pp. 307-315 (1999).
- Wisniewski C. and Grasmick, A., Floc Size Distribution in a Membrane Bioreactor and Consequences for Membrane Fouling, *Colloids and Surfaces*, **138**, pp. 403-411 (1998).