

도시 하수의 생물학적 고도처리를 위한 분리막 공정의 개발 및 동역학적 계수 산정 연구

박종부[†] · 박승국 · 허형우 · 강 호*

(주)한화건설 기술연구소 · *충남대학교 환경공학과

(2008년 11월 10일 접수, 2009년 2월 25일 채택)

Estimation of Kinetic Coefficient in Submerged Membrane Bioreactor for Biological Nutrient Removal

Jong-Bu Park[†] · Seung-Kook Park · Hyung-Woo Hur · Ho Kang*

Research Institute of Technology, Hanwha E&C Corp. · *Department of Environmental Engineering, Chungnam University

ABSTRACT : This study was performed to investigate the characteristics of nutrient removal of municipal wastewater in membrane bioreactor system. Membrane bioreactor consists of four reactors such as the anaerobic, the stabilization, the anoxic and the submerged membrane aerobic reactor with two internal recycles. The hydraulic retention time (HRT), sludge retention time (SRT) and flux were 6.2 h, 34.1 days and 19.6 L/m²/hr (LMH), respectively. The removal efficiency of COD_{Cr}, SS, TN and TP were 94.3%, 99.9%, 69.4%, and 74.6%, respectively. The estimated true biomass yield, specific denitrification rate (SDNR), specific nitrification rate (SNR), specific phosphorus release rate (SPRR) and specific phosphorus uptake rate (SPUR) were 0.653 kgVSS/kgBOD/d, 0.044 mgNO₃-N/mgVSS/d, 0.035 mgNH₄-N/mgVSS/d, 51.0 mgP/gVSS/d and 5.4 mgP/gVSS/d, respectively. The contents of nitrogen and phosphorus of biomass were 8.86% and 3.5% on an average.

Key Words : Membrane, Kinetic Coefficient, SNR, SDNR, SPRR, SPUR

요약 : 본 연구는 혐기조, 안정화조, 무산소조, 막분리조로 구성된 membrane bioreactor의 운영을 통하여 도시 하수의 영양염류 제거 특성을 규명하였다. 수리학적 체류시간(HRT)과 슬러지 체류시간(SRT) 및 운영 여과 플럭스의 평균값은 각각 6.2시간, 34.1일과 19.6 L/m²/hr (LMH)이었으며, 공정을 운전한 결과, COD_{Cr}, SS, TN 및 TP의 평균 제거율은 각각 94.3%, 99.9%, 69.4% 및 74.6%이었다. 슬러지 생산계수, SDNR, SNR, SPRR 및 SPUR은 각각 0.653 kgVSS/kgBOD/d, 0.044 mgNO₃-N/mgVSS/d, 0.035 mgNH₄-N/mgVSS/d, 51.0 mgP/gVSS/d 및 5.4 mgP/gVSS/d였다. 또한, 생산된 슬러지의 평균 질소 및 인 함량은 각각 8.86%와 3.5%였다.

주제어 : 분리막, 동역학적 계수, 비질산화율, 비탈질산화율, 비인방출율, 비인흡착율

1. 서론

최근 인구집중화와 도시화 따른 물사용량이 증가하고 있으나 수자원의 고갈로 하수 처리수의 재이용 사례가 증가하고 있는 추세이다. 또한, 2005년부터 시작된 노후 하수관거 교체 및 분류식화 사업으로 하수도 보급률이 85.5%로 증가하여 고농도 하수에 의한 신규 하수종말처리장의 건설 및 기존 활성슬러지 공법의 고도처리 개선이 필요하다. 활성슬러지 공법은 처리 효율이 낮으며 부하변동 대응성이 부족하여 유출수의 수질 저하를 가져오게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 생물학적 고도처리 공정에 분리막을 결합한 침지형 막분리(submerged membrane filtration)공법의 적용이 증가하고 있으며 국내의 경우, 2007년말 가동중인 하수처리시설 중 20~900 m³/day의 중소규

모 처리시설에 적용되어 운영 중에 있다.¹⁾

막분리(membrane bioreactor) 시스템은 2차 침전 및 여과 소독공정이 필요 없고 짧은 수리학적 체류시간으로 부지면적이 작으며 고농도 MLSS 유지 및 높은 SS 제거율로 엄격한 재이용수 수질 기준을 충족시킬 수 있을 뿐만 아니라 낮은 F/M비와 긴 슬러지 체류시간으로 인하여 기존 활성슬러지법에 비해 슬러지 발생량이 작은 장점이 있다.²⁾

그러나, Membrane bioreactor시스템은 막오염 방지를 위한 세정과 분리막 교체로 운영비가 고가이며 운영자료의 부재로 미생물 및 영양물질의 처리에 대한 명확한 해석과 예측이 곤란하여 운전조건을 선택하는데 어려움이 있다.³⁾

따라서, 본 연구에서는 국내 하수 특성에 적합한 고도처리 막분리 공정을 개발하여 실제 하수를 대상으로 9개월 이상 운전하였으며 운영자료 분석을 통하여 기질 소비 특성 및 실제 공정 운전시 요구되는 동역학적 인자에 관하여 검토하였다.

[†] Corresponding author

E-mail: jongbu@hanwha.co.kr

Tel: 031-874-5910

Fax: 031-874-5912

2. 연구방법

2.1. 실험장치 및 실험방법

Membrane bioreactor의 구성은 Fig. 1에서 보듯이, 혐기조(Anerobic), 안정화조(Stabilization), 무산소조(Anoxic) 및 침지형 막분리 호기조(Submerged membrane aerobic)로 구성되었으며 시설규모는 일최대 180 m³/day으로 경기도 S하수종말처리장에 설치하여 9개월 이상 운전하였다. 수리학적 체류시간은 혐기조 1시간, 안정화조 0.3시간, 무산소조 1.7시간 및 호기조 3.0시간으로 총 6시간으로 제작하였다. 슬러지 반응은 막분리 호기조에서 안정화조로 유입유량 대비 400%의 내부순환(2)와 무산소조에서 혐기조로 유입유량 대비 100%의 내부순환(1)으로 구성하였다. 이때, 혐기조, 안정화조와 무산소조에서의 슬러지 혼합을 위해 메카니컬 mixer를 이용하였으며, 슬러지는 반응조 내부에서 수중펌프를 이용하여 이송하였다. 실험장치의 구성은 막여과조에서 세정을 위한 과잉 공기공급 등으로 인한 높은 DO와 4Q의 반송량에 따른 탈질 효율 저하를 방지하기 위하여 무산소조 앞부분에 안정화조를 설치하였으며, 슬러지 공급 및 충분히 탈질산화된 슬러지를 혐기조로 이송함으로써 완전 혐기조건을 유도하였다. 따라서, 각각의 반응조별 MLSS 농도는 혐기조, 무산소조 및 막분리호기조에서 각각 평균 5,100 mg/L, 10,000 mg/L 및 11,800 mg/L을 유지하였으며 MLVSS/MLSS비는 0.7이었다.

본 연구에 사용된 분리막은 Z사의 침지형 중공사막으로

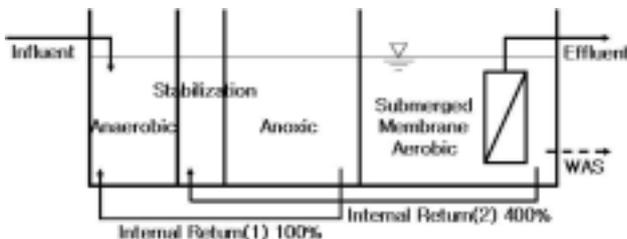


Fig. 1. Schematic diagram of submerged membrane bioreactor.

Table 1. Operating conditions in this study

Item	Operating Conditions		
	Range	average	
Filtration cycle	Filtration 14 min. and backwash 30 sec.		
Filtration flux (L/m ² /hr)	12.8 ~ 22.6	19.6	
HRT (hr)	3.0 ~ 9.1	6.2	
MLSS (mg/L)	Anaerobic	2,400 ~ 8,600	5,100
	Anoxic	5,400 ~ 13,000	10,000
	Aerobic	6,600 ~ 14,600	11,800
SRT (day)	17.6 ~ 59.6	34.1	
BOD/T-N ratio	2.0 ~ 12.6	3.8	
BOD/T-P ratio	7.4 ~ 100.6	31.4	
Backwash flux	29 L/m ² /hr (with filtrated effluent)		
maintenance cleaning	Backwashing with NaOCl 200 mg/L, three times a week		

공칭공경 0.04 μm의 PVDF (polyvinylidene fluoride)로 제작되었으며 분리막 운전은 14분 흡입, 30초 역세정으로 연속 운전하였다. Membrane bioreactor의 운전조건은 Table 1과 같다.

2.2. 정상 분석 및 미생물 활성도 분석방법

COD_{Cr}, BOD₅, 총질소, TKN, 총인, NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P, SS, MLSS, MLVSS 등을 수질오염공정시험법 및 Standard Methods (APHA, 1999)에 따라 분석하였으며 수온, ORP, 용존산소, 막간차압(trans-membrane pressure, TMP), 유량 및 유속 등은 계측기를 이용하여 실시간 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Membrane bioreactor 운전 및 처리특성 분석

운영기간 동안 유입수의 평균 COD_{Cr} 및 BOD 농도는 각각 213.0 mg/L 및 91.2였으며 유출수의 평균 COD_{Cr}, 및 BOD 농도는 각각 10.2 mg/L 및 1.5 mg/L으로 평균제거율은 각각 94.3% 및 97.8%였다(Table 2). 유출수 SS는 평균 0.1 mg/L 이하로 0.04 μm의 분리막을 통한 고형물 분리로 완벽한 SS의 제어가 가능하였다. 유입수의 총질소와 총인 농도는 각각 8.0~76.0(평균 28.8) mg/L와 0.8~12.8(평균 3.9) mg/L이었으며 유출수의 총질소와 총인 농도는 각각 1.0~25.9(평균 7.8) mg/L와 0.0~4.6(평균 0.9) mg/L로 평균 제거율은 각각 69.4%와 74.6%였다. 동절기 유입수 수온은 최저 7.4°C까지 떨어졌으나 유출수의 평균 NH₄-N 농도는 0.9 mg/L으로 완벽한 질산화가 일어났다. 그러나, 일시적인 고농도의 하수 유입시 총질소와 총인의 제거 효율 저하현상이 발생하였다. 76.0 mg/L의 고농도 총질소 유입시 유출수의 총질소 농도가 25.9 mg/L이었으며 유출수의 NH₄-N 농도가 최대 12.0 mg/L로 질산화에 요구되는 알카리도의 부족에 의한 영향이 있는 것으로 판단된다. 이때 유입 하수 알카리도와 호기조의 pH 및 수온은 각각 190 mg/L, 6.5와 18°C였다. 이는 Wu 등에 의하면 고농도 암모니아 함유 폐수를 대상으로 질산화 반응 실험에서 pH 6.5 이하의 조건하에서 질산화 반응의 저해현상이 발생한 것으로 보고된 바가 있다.⁴⁾

Table 2. Influent and effluent concentrations of membrane bioreactor system

Item	Influent		Effluent	
	range	average	range	average
COD _{Cr} (mg/L)	50.2 ~ 519.0	213.0	0.5 ~ 46.4	10.2
BOD ₅ (mg/L)	20.0 ~ 280.0	89.5	0.3 ~ 6.0	1.5
SS (mg/L)	30.0 ~ 231.0	103.1	0.0 ~ 0.6	0.1
T-N (mg/L)	8.0 ~ 76.0	28.8	1.0 ~ 25.9	7.8
TKN (mg/L)	5.3 ~ 64.4	23.7	0.1 ~ 3.8	1.3
NH ₄ -N (mg/L)	3.4 ~ 55.9	19.4	0.0 ~ 12.0	0.8
T-P (mg/L)	0.8 ~ 12.8	3.9	0.0 ~ 4.6	0.9
PO ₄ -P (mg/L)	0.2 ~ 9.1	1.9	0.0 ~ 4.5	0.7

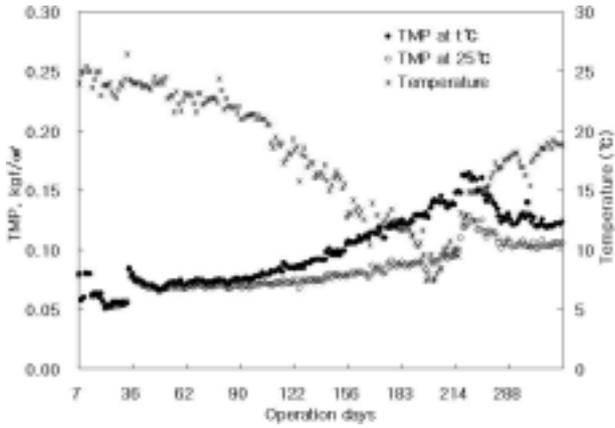


Fig. 2. Profile of temperature and trans-membrane pressure.

Fig. 2에서 보듯이, TMP는 운영초기 0.05 kgf/cm²이었으며 운영 9개월 동안 최대 0.16 kgf/cm²로 증가하였다. 이는 차기철 등에 의하면 TMP 증가는 수온 감소에 따른 점성계수의 증가와 운영기간 누적에 따른 생물대산물에 의한 막오염이 원인으로 고려되고 있다.⁵⁾ 본 연구 운전기간 중의 막투과유속(flux)은 12.8~22.6(평균 19.6) L/m²/hr였으며 막투과능력(permeability)는 90.5~390.5(평균 203.0) LMH/TMP이었다.

운영기간 동안 혐기조, 안정화조, 무산소조 및 호기조의 평균 ORP는 각각 -137.3, -67.1, -101.8, 및 +139.1 mV로 분석되었으며 평균 DO는 각각 0.1, 0.1, 0.1 및 1.9 mg/L였다.

3.2. 유기물 처리 특성 및 유기물 물질수지

운영기간동안 COD_{Cr} 및 BOD의 용적부하량은 각각 201~1,826(평균 763) gCOD_{Cr}/m³/d 및 81~2,092(평균 763) gBOD/m³/d였으며 유기물 제거량은 각각 7.4~82.0(평균 33.1) kg COD_{Cr}/d와 3.3~95.1(평균 15.2) kgBOD/d로 평균 제거율은 각각 94.3%와 97.8%였다(Fig. 3). 또한, COD_{Cr}과 BOD의 평균 비제거율은 각각 135.0 mgCOD_{Cr}/gVSS/d와 60.2 mgBOD/gVSS/d였다.

슬러지 발생량은 평균 15.9 kgVSS/d였으며 COD_{Cr} 및 BOD 제거량에 대한 평균 슬러지 생산량은 각각 0.26 kgVSS/

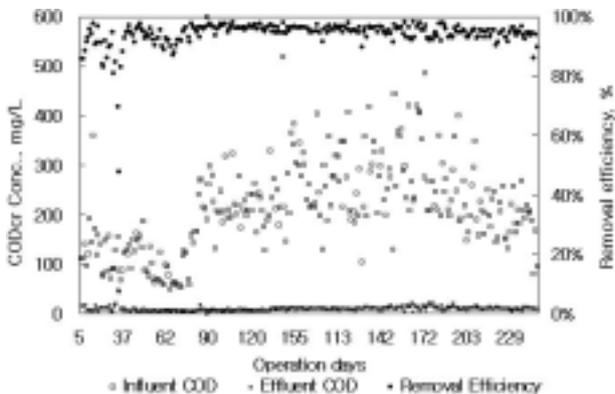


Fig. 3. Variation of COD_{Cr} removal efficiency.

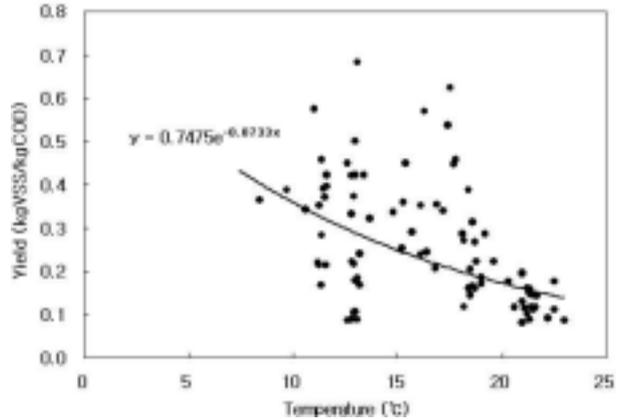
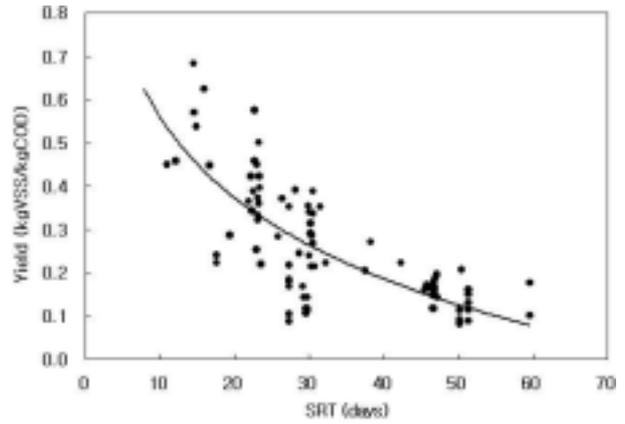


Fig. 4. The effects of SRT and temperature on the production of biomass.

kgCOD_{Cr} 및 0.45 kgVSS/kgBOD였다. 이는 Fan 등의 실제 하수를 대상으로 분석한 결과인 0.61 kgVSS/kgCOD_{Cr}와 지대현 등의 인공하수의 0.42 kgVSS/kgCOD_{Cr}에 비해 다소 낮았다.^{6,7)} SRT 30일 이하 운영조건에서의 슬러지 생산량은 평균 0.51 kgVSS/kgBOD (COD_{Cr} 기준 0.32 kgVSS/kgCOD)였으며 30~60일인 경우 평균 0.40 kgVSS/kgBOD (COD_{Cr} 기준 0.19 kgVSS/kgCOD)으로 SRT가 길어짐에 따라 슬러지 생산량이 급격하게 감소하였다. 또한, 동절기 13°C 미만에서의 슬러지 생산량은 0.53 kgVSS/kgBOD (COD_{Cr}기준 0.32 kgVSS/kgCOD)였으며 13°C 이상 조건에서는 0.43 kgVSS/kgBOD (COD_{Cr}기준 0.24 kgVSS/kgCOD)였다. 이는 수온 상승에 따른 질소 제거율의 증가에 따라 유기물이 탈질산화 반응의 탄소원으로 사용됨으로써 미생물 생산량이 감소한 것으로 판단되었다.⁶⁾

Fan 등⁶⁾이 제시한 미생물의 COD전환인자를 적용하여 유입 COD_{Cr}의 물질수지를 검토한 결과, 유입 COD_{Cr} 44.6 kgCOD_{Cr}/d중 미생물 생산에 16.3 kgCOD_{Cr}/d, 탈질산화 반응의 탄소원으로 12.7 kgCOD_{Cr}/d, 산소산화에 13.9 kgCOD_{Cr}/d 각각 소모되었으며 최종 유출량은 1.8 kgCOD_{Cr}/d였다.

3.3. 질산화 및 탈질산화에 의한 질소 제거

Membrane bioreactor 반응조별 평균 NH₄-N 농도는 각각 혐기조 13.9 mg/L, 안정화조 5.6 mg/L, 무산소조 5.5 mg/L

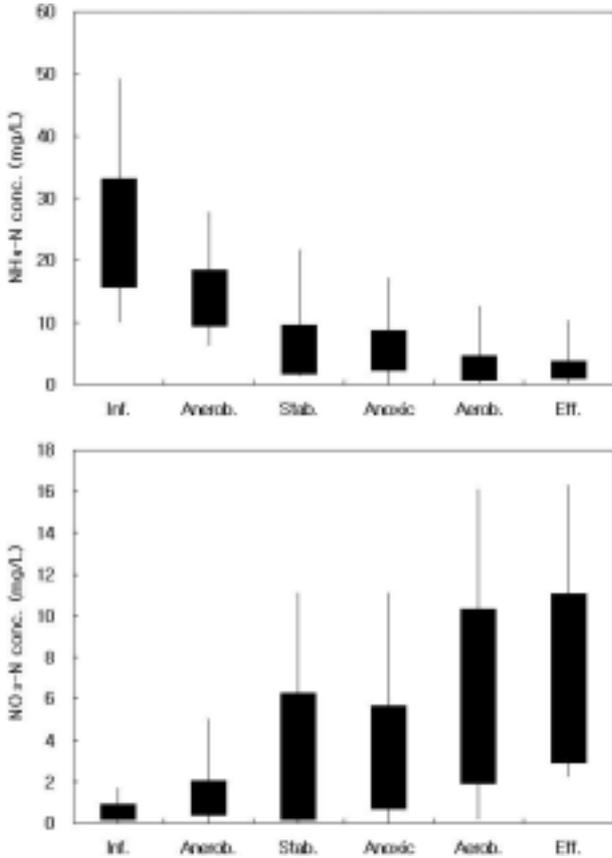


Fig. 5. Profiles of ammonium and nitrate ion in the membrane bioreactor.

및 막분리호기조 2.0 mg/L였으며 평균 NO₃-N 농도는 각각 혐기조 0.8 mg/L, 안정화조 3.1 mg/L, 무산소조 2.5 mg/L 및 막분리호기조 6.1 mg/L로 정상적인 질소 제거가 이루어졌다(Fig. 5).

Fig. 6은 운영기간동안 탈질산화율(specific denitrification rate, SDNR)과 질산화율(specific nitrification rate, SNR)의 변화를 나타내었다. SDNR은 0.01~0.09(평균 0.042) mgNO₃-N/mgVSS/d였으며 수온 13°C 미만에서는 0.036 mgNO₃-N/mg VSS/d으로 약 14.3%의 효율 저하를 보였다. 또한, SNR은 0.015~0.131(평균 0.035) mgNH₄-N/mgVSS/d였으며 수온 13°C 미만에서 0.024 mgNH₄-N/mgVSS/d로 약 31.4%의 효율저하를 보였다. 생산된 슬러지의 질소 함량은 슬러지의 VSS기준으로 7.28~10.99(평균 8.86) %였다.

3.4. 인 방출 및 생흡착에 의한 인 제거

Fig. 7과 Table 2에서 보듯이, membrane bioreactor의 반응조별 PO₄-P의 평균 농도는 각각 혐기조 0.6~12.5(평균 4.5) mg/L, 안정화조 0.1~4.8(평균 1.9) mg/L, 무산소조 0.1~4.7(평균 1.9) mg/L 및 막분리호기조 0.1~4.6(평균 0.7) mg/L로 혐기조에서의 인 방출과 막분리 호기조에서의 인 흡착이 원활히 일어난 것을 알 수 있었다. 유입수의 PO₄-P의 평균 농도는 1.9 mg/L에서 혐기조에서 평균 4.5 mg/L로 인 방출이 발생하였으며 과잉 인 흡착된 호기조의 반

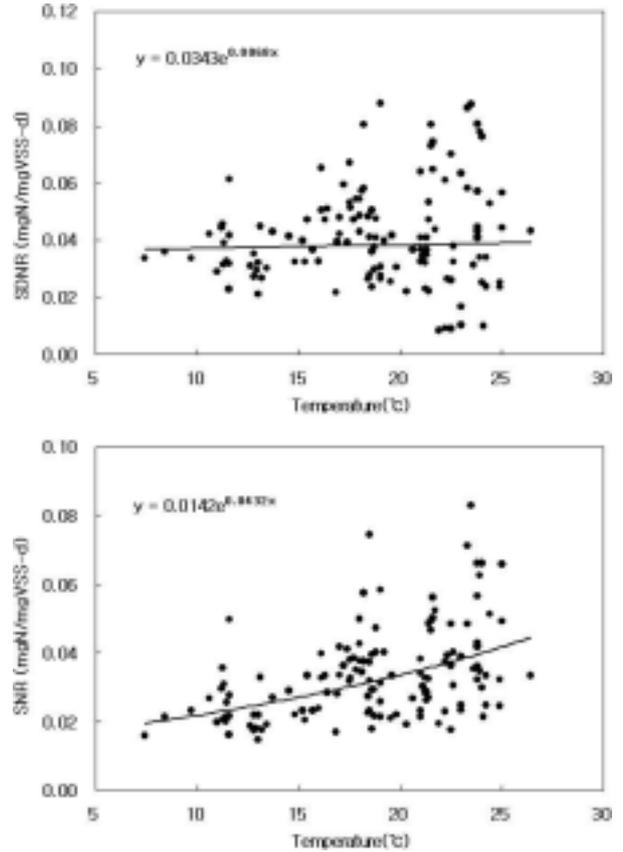


Fig. 6. The effect of temperature on SDNR and SNR.

송수 4Q와 혐기조에서 무산소조로 유입되는 1Q의 혼합에 의한 희석효과에 의해 무산소조에서의 인 평균 농도는 1.9 mg/L로 낮아졌다. 이 때 안정화조와 무산소조에서는 인 농도의 변화가 없으므로 별도의 인 방출 및 흡착 현상은 발생하지 않았다. 호기조에 유입된 1.9 mg/L의 PO₄-P는 방류시 0.7 mg/L로 인의 흡착이 발생하였다.

혐기조에서 인 방출량 및 막분리호기조에서의 인 생흡착량은 각각 0.1~4.1(평균 1.5) kgP/d와 0.1~3.0(평균 0.98) kgP/d였으며 이에 따른 인 비방출율(specific phosphate release rate, SPPR) 및 인 비생흡착율(specific phosphate uptake rate, SPUR)은 각각 평균 44.0 mgP/gVSS/d 및 1.9

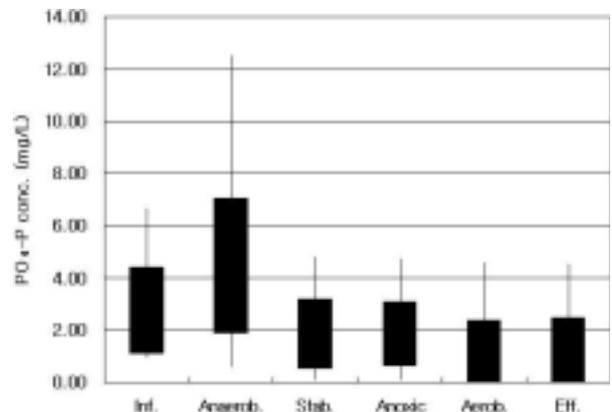


Fig. 7. Profiles of phosphate ion in the membrane bioreactor.

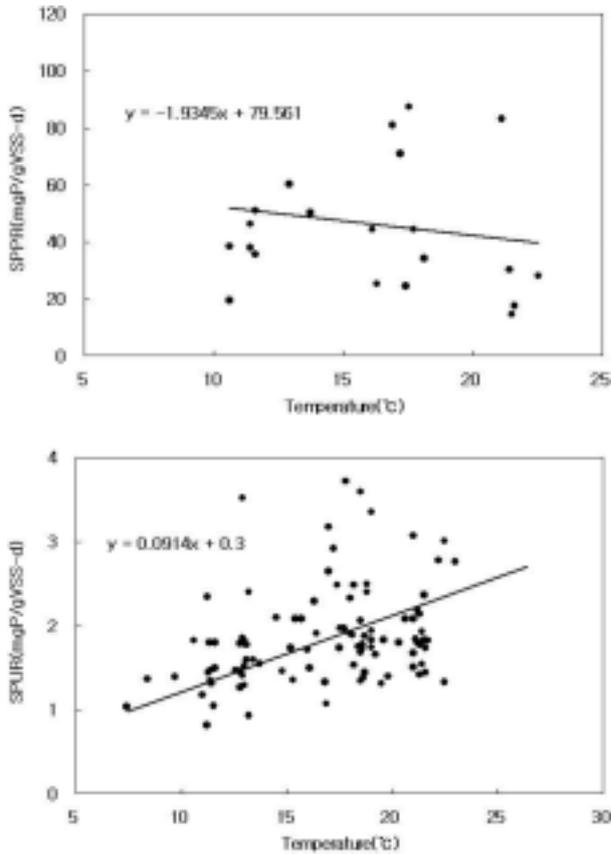


Fig. 8. The effects of temperature on SPPR and SPUR.

mgP/gVSS/d였다. Fig. 8에서 보듯이, 수온 상승에 따라 SPPR은 감소하였으며 SPUR은 증가하였다. 이는 수온 상승에 따른 질산화율이 증가하여 반송되는 NO_x-N의 농도 증가에 의한 인 방출이 저해되는 것으로 판단되며 여상민 등의 연구결과와 유사한 결과를 얻었다.⁸⁾ 생산된 슬러지의 인 함량은 VSS기준으로 1.5~5.5(평균 3.5) %였다.

4. 결론

본 연구에서는 고도처리 막분리공정을 개발하여 장기간 운영을 통한 공정의 운영 안정성 평가 및 내부 이온 거동 분석을 통한 동역학적 계수 산정을 실시한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) COD_{Cr}, BOD₅, SS, T-N, T-P의 유출수의 평균농도는 각각 10.2 mg/L, 1.5 mg/L, 0.1 mg/L, 7.8 mg/L 및 0.9 mg/L 이었으며 처리효율은 각각 94.3%, 97.8%, 99.9%, 69.4%와 74.6%로 안정적인 처리효율을 얻을 수 있었다.

2) 슬러지 생산 계수는 0.653 kgVSS/kgBOD/d였으며 유입 유기물중 36.4%가 미생물로 전환되었으며 탈질산화 반응의 탄소원으로 28.4%, 산소 산화에 의해 31.2% 소모되었다.

3) SDNR 및 SNR은 각각 평균 0.042 mgNO₃-N/mgVSS/d 및 0.035 mgNH₄-N/mgVSS/d였으며 수온 13°C 미만에서는 SDNR은 약 14.3%, SNR은 약 31.4%의 효율저하를 보였다. 슬러지의 질소 함량은 평균 8.86%였다.

4) SPPR 및 SPUR은 각각 평균 44.0 mgP/gVSS/d 및 1.9 mgP/gVSS/d였으며 수온 상승에 따라 SPPR은 감소하였으며 SPUR은 증가하였다. 생산된 슬러지의 인 함량은 평균 3.5%였다.

기호설명

Flux; the quantity of material passing through a unit area of membrane per unit time

Permeability; Ease of flow through membrane, represented by flux:pressure ratio

참고문헌

1. 환경부, 하수도통계(2007).
2. Gander, M., Jefferson, B., and Judd, S., "Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost consideration," *Separation and Purification Technology*, **18**, 119~130(2000).
3. 김규진, 윤성훈, "Membrane Bioreactor(MBR)를 이용한 오·폐수 처리," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(3), 239~248(2001).
4. Wu, C. Y., Chen, Z. Q., Liu, X. H., and Peng, Y. Z., "Nitrification-denitrification via nitrite in SBR using real-time control strategy when treating domestic wastewater," *Biochem. Eng. J.*, **36**(2), 87~92(2007).
5. 차기철, 황명구, 정형근, 김동진, 유익근, 한상국, "MBR 공정에 있어서 미생물 성장 특성과 SMP의 거동," *대한환경공학회지*, **25**(2), 155~162(2003).
6. Xiao-Jun Fan, Vincent Urbain, Yi Qian and Jacques Manem, "Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment," *Water Sci. Technol.*, **34**(1-2), 129~136(1996).
7. 지대현, 신상우, 이광호, 이재근, "연속회분식 반응 공정에서 동역학적 계수 및 미생물 합성에 사용된 영양물질 산정," *한국물환경학회지*, **23**(5), 607~612(2007).
8. 여상민, 이영옥, "생물학적 인 제거 공정에서 탄소원에 따른 미생물군집구조의 변화," *대한환경공학회지*, **28**(2), 165~172(2006).