ORIGINAL PAPER 원저

표면개질 분리막을 이용한 단무지폐수 처리에 관한 연구

선용호†
상지대학교 환경공학과
(2011년 2월 21일 접수, 2011년 2월 28일 수정, 2011년 3월 2일 채택)

A Study on the Treatment of Pickled Radish Wastewater Using Surface-modified Membrane

Yong-Ho Seon†
Department of Environmental Engineering, Sangji University, Korea

ABSTRACT

Surface of hydrophobic polyethylene membrane was modified to become hydrophilic by ion beam irradiation. Submerged membrane filtration reactors contained pristine membrane or surface-modified membrane and the influent to reactors was pickled radish wastewater. The objectives of this study was to investigate the variation of flux and pressure and the characteristics of pollutant removal such as organics, suspended solids and nutrients with time. The result of experiments using intermittent pristine membrane showed the occurrence of severe fouling by increasing permeate pressure rapidly in case of pickled radish wastewater but in synthetic wastewater, this phenomenon was not occurred. In experiments of variation flux after chemical cleaning and water cleaning in pristine membrane, chemical cleaning must be necessary for renewals of pollutant membrane. Performance of intermittent operation is higher than that of continuous operation. Reaching fouling time in the case of surface-modified membrane is 6 times as long as pristine membrane. According this reason, replacement expense of surface-modified membrane could be 1/6 of that of pristine membrane. Effluent from this process was relatively good water quality and performance in the removal efficiency of SS, nitrogen and phosphorus was particularly higher.

Keywords : Surface-modified membrane, Pickled radish wastewater, Fouling, Flux, Pressure

†Corresponding author : yhseon@sangji.ac.kr)

초 록

본 연구에서는 염분이 높은 단무지폐수를 대상으로 새로운 침지형 막분리 장치를 제작하고 기존의 소수성이 강한 폴리에틸렌 재질의 비개질 분리막과 이 소수성 분리막에 이온빔을 조사하여 친수성을 높여준 표면개질 분리막을 사용한 성능실험에서 시간에 따른 플럭스(flux)와 압력 변화, 유기물과 부유물질, 영양염류 등 오염물질의 제거 특성을 알아보았다. 간헐식 비개질막을 사용한 실험 결과, 합성폐수와는 달리 실제폐수에서는 투과 압력이 급격히 증가하여 심한 파울링(fouling) 현상이 일어남을 알 수 있으며 이는 실제폐수에 존재하는 첨가제 등 고분자물질과 염분에 의한 영향으로 추정된다. 약품세정 후의 막과 물세정 후의 막의 압력과 플럭스 변화 실험에서 오염된 막을 재생하기 위해 약품세정이 반드시 필요하며 막 운전시 연속식보다는 간헐식으로 운전하는 것이 성능이 더 우수함을 알 수 있었다. 또한 개질막의 경우가 비개질막의 경우보다 파울링에 도달하는 시간이 약 6배가 크므로 개질막의 경우가 막의 교체 비용을 1/6로 줄일 수 있다. 표면개질 분리막과 비개질 분리막 모두 처리수는 대체로 양호한 수질을 나타내고 있으며 특히 SS 제거, 질소 및 인 제거에도 탁월한 성능을 나타내고 있다.

핵심용어 : 표면개질 분리막, 단무지폐수, 파울링, 플럭스, 압력

1. 서론

현재 하폐수 처리시설에서 질소, 인 등 오염물질에 대한 방류수 수질 기준이 더욱 더 강화되고 있어 기존의 처리시설로는 이 방류수 수질 기준을 맞추기는 불가능하여 새로운 처리기술 개발이 필요하다[1),2)]. 특히 염분 농도가 높은 폐수 등 특수한 폐수의 경우 법적 규제치 이내로 처리하기 위해서는 많은 연구가 요구되고 있으며 미처리된 폐수가 하천으로 유입되면 하천의 생태계를 파괴시키고 이러한 하천오염은 바로 상수원의 오염으로 연결되어 사회적인 문제를 야기시킬 수 있다. 이를 처리하는 방법으로 생물학적 방법이 이용되고 있으나 미생물의 비활성화로 처리효율이 매우 저조하며 이를 개선하기 위해 물리화학적 방법이 사용되고 있다[3)].

화학적인 방법으로는 전기에너지를 이용하여 염분의 Cl^-과 Na^+을 양극과 음극에서 제거하는 방법 등 전기적인 방법이 많이 이용되고 있으나 처리 공정은 불안정하고 처리효율을 높이기 위해 운전비가 과다하게 소비되는 경향이 있다.

대표적인 물리적인 방법인 막분리 기술은 화학물질을 투입하지 않고 폐수에 함유된 오염물질을 선택적으로 분리, 농축하여 재이용할 수 있으며 용수로 다시 이용할 수 있는 물을 회수하여 물 부족 현상을 다소나마 해결할 수 있다[4)]. 그밖에 장점으로는 유지 관리비가 저렴하고 소요부지가 매우 적으며, 반송슬러지 설비가 불필요하고 슬러지 발생량이 매우 적으며, 침전조가 불필요하고 부하변동에 대한 적응성도 양호하며 슬러지 벌킹이 없으며, 저농도 폐수의 경우 처리효율이 매우 높다[5),6)]. 그러나 염분 농도가 높은 폐수의 경우 막 표면에 피막이 형성되는 파울링 현상이 일어나며 이를 해결하기 위해 세정 주기가 매우 빨라지고 운전비가 많이 지출된다. 세정에는 물리적 세정과 화학적 세정으로 나누어지며[7)] 막 표면에 약하게 결합되어 있는 오염물질을 씻어내는 물리적 세정으로는 한계가 있어 화학적 세정 방법을 사용하기 때문에 세정 약품비가 많이 소모되며 막의 수명도 매우 단축되고 처리효율도 저하되는 등 비경제적이다. 막의 생산은 이미 일본 등 여러 국가 및 국내에서 생산되고 있으며 막 설치 단가는 계속 낮아지고 있어 저농도 폐수에는 발전 가능성이 매우 높으나 염분 농도가 높은 고농도 유기물 폐수의 경우 파울링의 문제는 매우 중요하며 이를 해결하지 않고서는 상용화는

불가능하며 이의 해결이 시급한 실정이다.

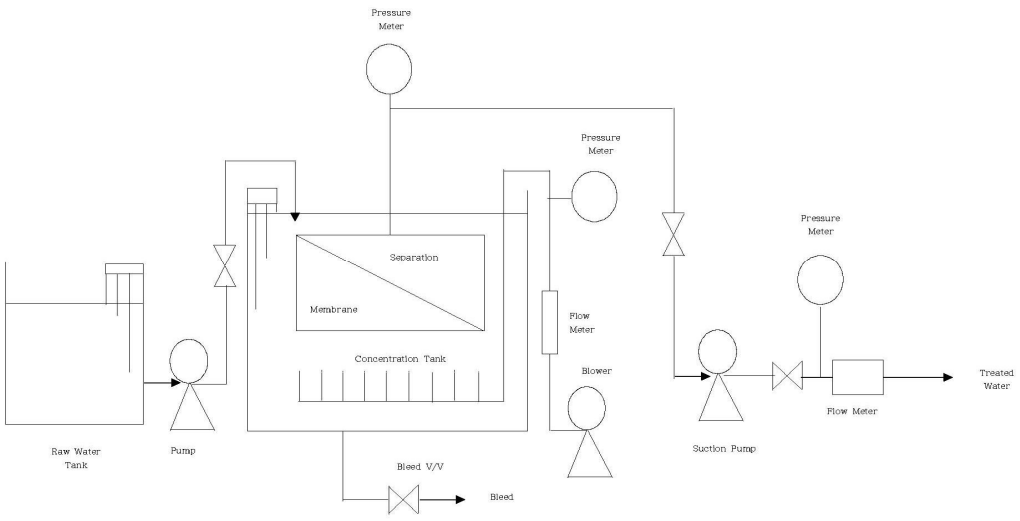
따라서 본 연구에서는 처리하기 힘든 대표적인 염분이 높은 폐수인 단무지폐수를 대상으로 막분리 기술의 문제점인 파울링의 저감 방안을 모색하기 위한 새로운 막분리 장치를 제작하고 먼저 침지형 분리막 처리공정에서 기존의 소수성이 강한 폴리에틸렌 재질의 분리막에서 실제폐수와 합성폐수에 따른 플럭스와 압력 변화를 고찰하고, 약품세정 후의 막과 물세정 후의 막의 압력과 플럭스 변화를 살펴본 후 이 소수성 분리막에 이온빔을 조사하여 친수성을 높여준 표면개질 분리막을 제조한 후 이 분리막과 기존의 소수성인 비개질 분리막을 이용한 성능실험을 수행하여 시간에 따른 플럭스와 압력 변화, 유기물과 부유물질, 영양염류 등 오염물질의 제거 특성을 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료 및 장치

본 실험에 사용된 합성폐수는 조제하여 사용하였으며 실제폐수는 W시에 위치한 N업체의 단무지폐수를 사용하였으며 처리 장치는 침지형 막분리 장치로 이 장치의 개략도는 [Fig. 1]에 나타내었다. 반응기는 스테인레스-스틸로 제작하였으며 반응기는 직육면체 형태로 반응기 내부의 가로, 세로, 높이가 각각 30cm, 20cm, 50cm이며 반응기 부피는 30L이며 반응기 내의 폐수의 양은 24L이다. 막은 M사의 실험용 막으로 폴리에틸렌 재질인 유효공경 0.4㎛의 중공사형 정밀여과막이며 막의 모듈 1개를 반응기 내에 침지하였으며 막의 모듈은 가로, 높이가 15cm, 20cm이다. 비개질막과 개질막의 성능을 비교하기 위해 소수성인 비개질막에 이온빔을 주사하여 막을 친수성으로 만드는 이온보조반응법[8]으로 새로운 표면개질막을 제작하였다.

또한 실내 에어컨으로 온도 조절을 하여 반응기 내 폐수의 수온을 20±2℃로 유지하였으며, 반응기 내 미생물 농도는 MLVSS로 표현되며 실험에 사용한 종 슬러지는 W시에 위치한 N업체의 막분리 폐수처리 시설의 반송슬러지를 사용하였으며, 초기의 반응기 내의 MLVSS 농도는 5,000 mg/L로 하여 MLVSS 농도를 유지하면서 일정기간 적응기간을 두어 안정상태가 되었다고 판단되었을 때부터 본 실험을 수행하였다. 간헐식 비개질막에서 실제폐수와 합성폐수에 따른 플럭스와 압력 변화 실험에서는 초기의 수리학적 체류시간을 4시간으로 하였으며 비개질막과 개



[Fig. 1] Schematic diagram of experimental apparatus.

질막에서 단무지폐수의 유기물, 영양염류 등 오염물질 제거 실험에서는 체류시간을 14시간으로 하여 질소 및 인 제거를 위해 충분한 시간을 주었다.

2.2 실험방법

실험에 사용된 합성폐수와 실제폐수는 정량펌프를 사용하여 일정 유량으로 막분리 반응기로 유입되고 반응기는 폭기조 역할을 하며 공기를 공기펌프를 이용하여 반응기 내로 산기시켰다. 높은 염농도로 산소전달효율 또는 포기조에서 가능한 산소가 매우 낮을 것으로 예상되므로 DO 3 mg/L가 되도록 공기의 공급량을 조절하여 공급하였다. 처리수는 진공펌프를 사용하여 반응기 밖으로 배출시켰다.

막을 투과한 처리수를 연속적으로 배출시킨 경우와 간헐식 배출로 나누어 실험을 수행하였으며 간헐식 배출은 10분 인출 후 3분 정지로 이루어져 있다.

본 실험에 사용된 수질 분석법은 수질오염공정시험방법(KSM)[9]과 EPA Standard Method[10]를 이용하였으며 구체적인 방법과 사용기기는 [Table 1]과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 간헐식 비개질막에서 실제폐수와 합성폐수에 따른 플럭스와 압력 변화

단무지를 제조할 때에 식품 첨가물로 솔빈산칼륨(합성보존료), 구연산(산미료), 사과산, 빙초산(감미료), 삭카린나트륨(합성감미료), 치자황색소, L-글루타민산 나트륨(합성보조미료), 호박산, 비타민, 정백당, 간장, 카라멜 등이 첨가되어 많은 성분이 실제폐수에 포함되어 있을 것으로 추정되고 있으며 이처럼 단무지폐수는 타폐수에 비해 고분자 물질과 염분 농도가 높아 생물학적으로 처리하기가 어렵다. 본 실험실에서 분석한 N업체의 단무지 폐수의 성상을 [Table 2]에 나

[Table 1] Analytical Methods and Equipment Used in Experiment

Parameter	Analytical Method	Equipment
pH	KSM	Orion 290A
Temperature	KSM	Orion 290A
BOD_5	KSM	YSI Model 58, Incubator (R-IB120)
COD_{Cr}	EPA Standard Method (Closed Reflex Method)	Shimadzu UV-1601
COD_{Mn}	KSM	Water Bath (Lab-1060)
TOC	-	TOC Analyzer
SS	KSM	Vacuum pump (DOA-P104-AA)
T-N	KSM	Shimadzu UV-1601
NH_4^+-N	KSM	Shimadzu UV-1601
NO_2^--N	KSM	Shimadzu UV-1601
NO_3^--N	KSM	Shimadzu UV-1601
T-P	KSM	Shimadzu UV-1601
Al	EPA Method 3050B	Atomic Absorption Spectrometer
Fe	EPA Method 3050B	Atomic Absorption Spectrometer
Ca	EPA Method 3050B	Atomic Absorption Spectrometer
Mg	EPA Method 3050B	Atomic Absorption Spectrometer
Na	EPA Method 3050B	Atomic Absorption Spectrometer
K	EPA Method 3050B	Atomic Absorption Spectrometer
Cl^-	EPA Standard Method 4110	Ion Chromatography
SO_4^{-2}	EPA Standard Method 4110	Ion Chromatography
n-Hexane	KSM	-

[Table 2] Composition of Pickled Radish Wastewater

Analysis Item	Analyzed Data (mg/L)
Biochemical Oxygen Demand(BOD)	2,735.0
Chemical Oxygen Demand (COD_{Mn})	1,666.8
Chemical Oxygen Demand (COD_{Cr})	5,360.0
Total Organic Carbon (TOC)	1,380.8
Suspended Solid (SS)	805.0
Total Nitrogen (T-N)	174.3
Ammonia Nitrogen (NH_4^+-N)	40.8
Nitrite (NO_2^--N)	ND
Nitrate (NO_3^--N)	0.483
Total Phosphrus (T-P)	28.2
Al	11.764
Fe	1.666
Ca	66.7
Mg	91.0
Na	4,300.0
K	374.2
Cl^-	7,282.5
SO_4^{-2}	296.9
n-Hexane	ND

타내었다. 최 등[11]의 연구에 의하면 염분의 농도가 6,000 mg/L 이상에서는 미생물의 활성도에 영향을 미치는 것으로 제시되어 있어 본 단무지 폐수의 경우 Cl^{-1} 농도가 7,282.5 mg/L이므로 미생물 활성도에 영향을 끼치고 있음을 알 수 있다. 또한 생물학적 분해가능성은 COD_{Cr}/BOD비로 간접적인 가능성을 확인할 수 있으며, COD_{Cr}/BOD비가 낮을수록 생물학적 처리가 가능하다. 보통 COD_{Cr}/BOD비가 1.6 이하일 때 생물학적 처리가 가능하고 그 이상일 때는 물리화학적 방법으로 처리하는 것이 일반적이다[12]. 본 단무지폐수의 경우 COD_{Cr}/BOD비가 1.96으로 생물학적으로 처리하기에는 어려운 난분해성 물질이 일부 포함된 폐수로 이러한 물질이 염분과 작용하여 막의 파울링을 발생시키는 것으로 사료된다.

W시에 위치한 N업체의 막분리 폐수처리 시설은 초기에 막투과 유량이 30~40 ton/day(설계용량 80 ton/day)이었으나 현재에는 실제 막 투과 유량이 10 ton/day 미만으로 유량이 감소하여 나머지를 폭기 만으로 처리하여 일류시켜 방출하고 있어 처리효율은 매우 안 좋은 상태에 있다. 현장에서는 약품 세정수로 NaOCl을 사용하고 있다. 단무지를 만들 때에 사용되는 상수는 먹는물 기준이하의 매우 깨끗한 물로 암모니아성 질소가 불검출이고 질산성 질소가 3.1 mg/L, 염소이온이 9 mg/L, 금속이온이 불검출이거나 매우 낮은 농도를 나타내어 단무지폐수의 상수에 대한 영향은 거의 없는 상태이다.

실제폐수와 비교하기 위한 합성폐수의 조제 조건은 실제폐수인 단무지폐수의 COD_{Cr} 5,360 mg/L, Cl^{-1} 농도 7,282.5 mg/L를 기준으로 하였다. 합성폐수의 조성은 Glucose 3,326 mg/L, Sodium glutamate 1,087 mg/L, CH_3COONH_4 1,416 mg/L, $MnSO_4$ 41 mg/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

132 mg/L, K_2HPO_4 362 mg/L, KH_2PO_4 247 mg/L, $CaCl_2$ 82 mg/L, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 7 mg/L, NaCl 11,800 mg/L로 전보[8]에 발표된 내용을 참조하여 조제하였다.

[Fig. 2]는 간헐식 비개질막에서 단무지폐수인 실제폐수와 합성폐수에 따른 투과 플럭스을 비교한 것이다. 실제폐수는 8시간 후에 처리수는 유출되지 않아 거의 막이 막힌 상태에 있으나 합성폐수는 12시간이 지나도 플럭스가 22 L/m^2/hr로 거의 변화가 없어 파울링은 발생하지 않는 것으로 사료된다. 12시간 후의 합성폐수 처리의 경우에 수리학적 체류시간은 5.5시간으로 파울링이 없는 상태에서 지속적인 운전이 가능하다.

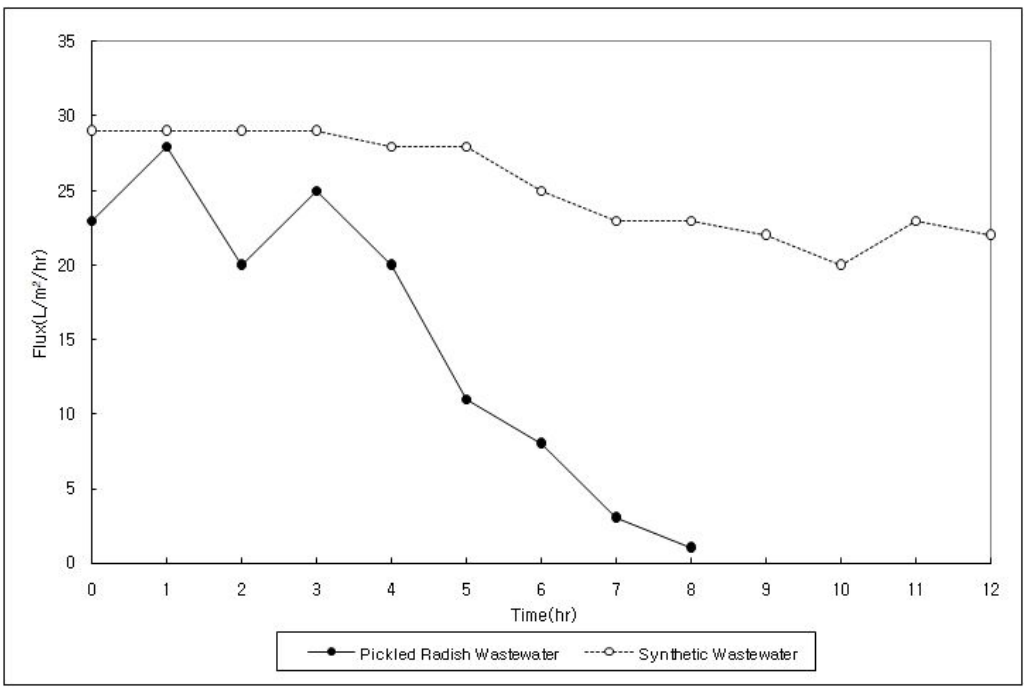
이를 [Fig. 3]에서 확인할 수 있으며 [Fig. 3]은 투과 압력 변화를 나타낸 것이다. 실제폐수에서는 투과 압력이 급격히 증가하여 심한 파울링이 일어남을 알 수 있으나 합성폐수는 12시간이 지나면서 거의 압력변화가 없어 파울링은 발생하지 않는 것으로 추정된다.

실제폐수와 합성폐수의 당분 농도를 측정하면 각각 3.8%, 1.5%로 실제폐수가 높았으며 따라서 당분에 의한 영향 또는 당분의 염분, 금속과의 상호 연관에 의한 영향이 있는 것으로 사료된다. 단무지폐수는 고분자 물질이 다량 함유되어 있기 때문에 이 고분자 물질이 파울링의 유발인자로 지적되고 있으며[13] 여기에 다량의 염분이 포함되어 더욱 파울링을 가중시키고 있다고 판단된다. 즉 고분자 물질을 핵으로 염분이 석출되어 쌓이게 되는 결정화 현상이 나타나는 것으로 추정된다.

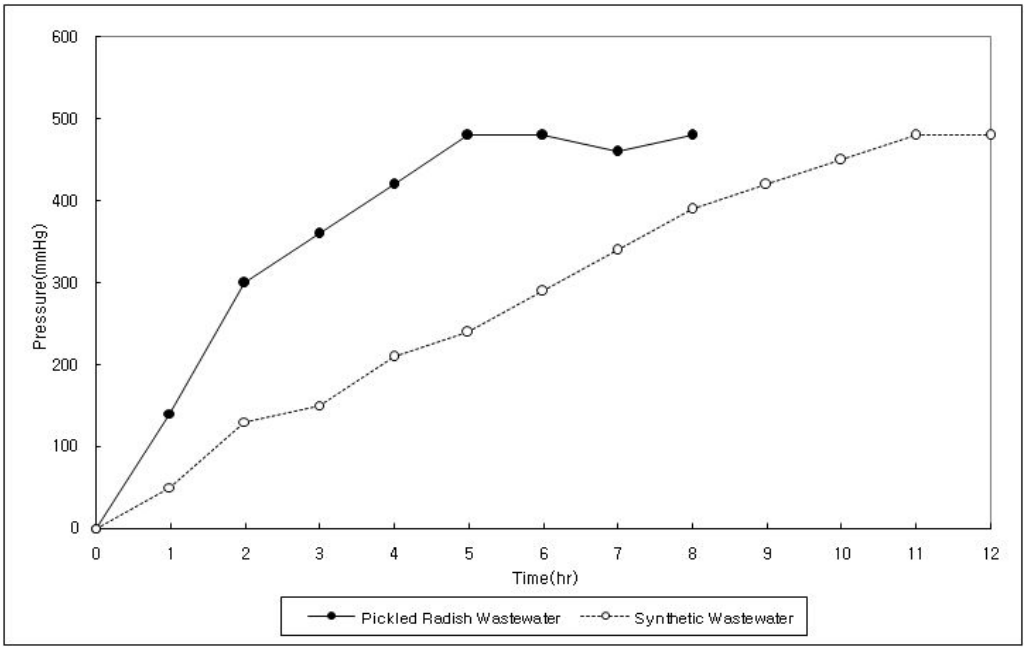
따라서 산기관의 방향은 막 방향과 평형하게 설치하여야 막의 막힘 현상을 줄일 수 있어 고형물을 떨어뜨려 줄 수 있다.

3.2 약품세정 후의 막과 물세정 후의 막의 압력과 플럭스 변화

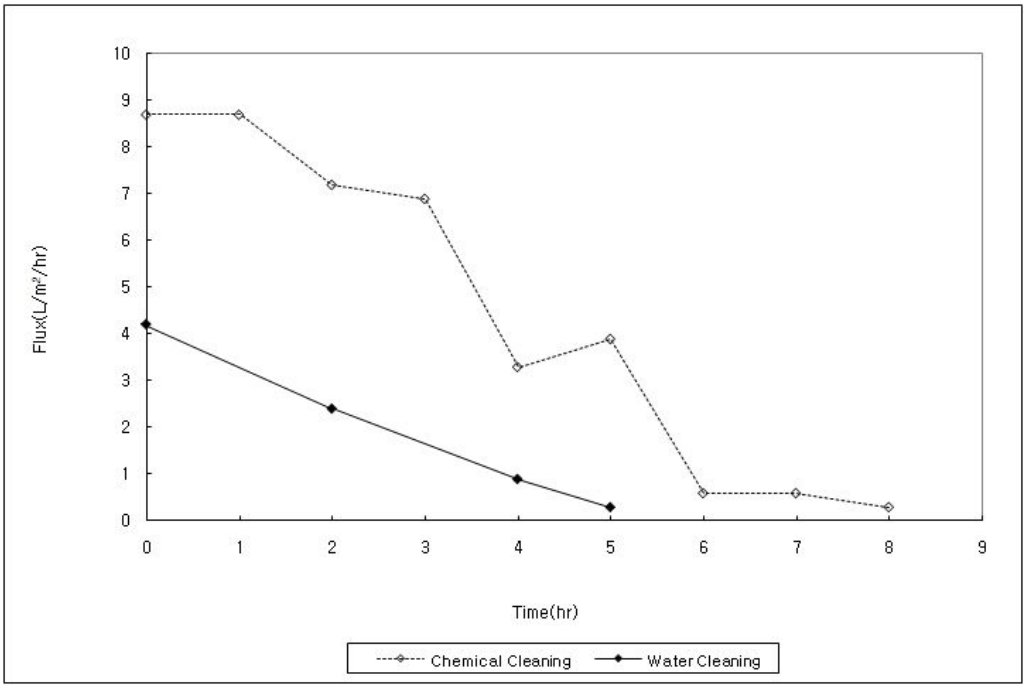
[Fig. 4]는 단무지폐수에 의해 오염된 막을 재생하기 위해 약품세정과 물세정을 하였을 경우 시간에 따른 투과 플럭스 변화를 나타낸 것이다. 파울링이 진행되면 막 투과 플럭스가 급격히 감



[Fig. 2] Variation of flux with wastewater properties in intermittent pristine membrane.



[Fig. 3] Variation of pressure with wastewater properties in intermittent pristine membrane.



[Fig. 4] Variation of flux after chemical cleaning and water cleaning in pristine membrane.

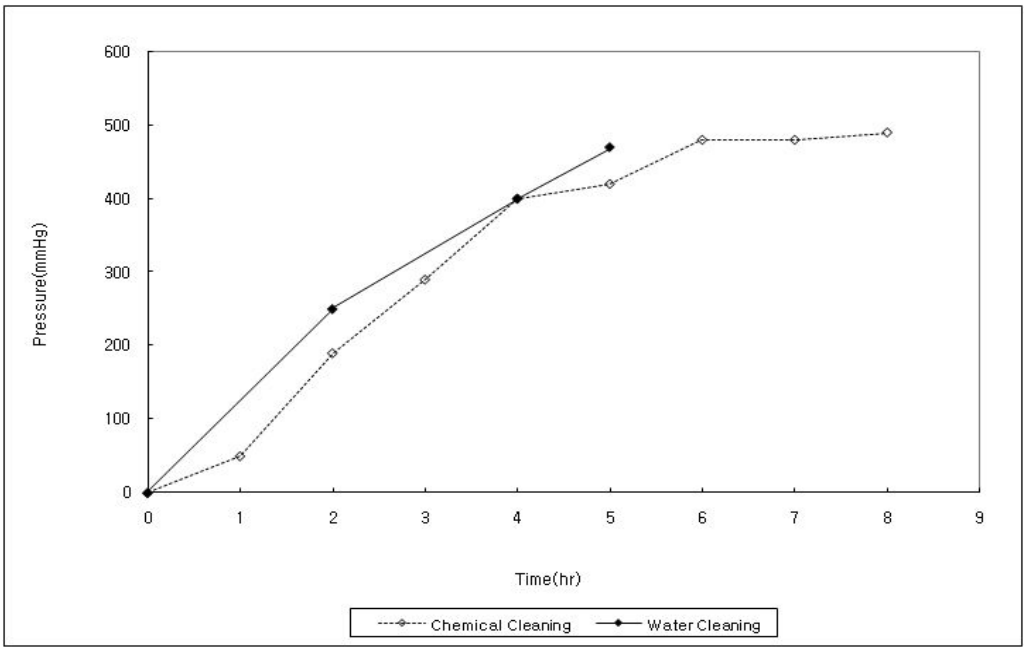
소하거나 막 투과 압력이 급격히 증가하므로 주기적으로 막을 세정해 주거나 일정기간이 되면 새로운 막으로 교환을 해 주어야 하는 문제를 안고 있다. 특히 막이 단무지폐수에 의해 일단 오염되면 물세정으로 재생하기가 매우 어려워지며 따라서 약품세정을 하여야 한다, 약품세정에는 NaOCl 0.3% 용액을 사용하여 수행하였으며 약품세정도 계속적으로 시행하면 막의 표면에 영향을 주어 재생율이 계속 감소하는 것으로 나타났다. 약품세정과 물세정 후 플럭스를 비교하면 약품세정과 물세정의 경우 초기 값이 각각 8.7 L/m^2/hr, 4.2 L/m^2/hr로 약품세정의 경우가 약 2.1배가 높았다. 또한 막의 막힘 현상도 더 더디게 일어나서 약품세정은 필요할 것으로 사료된다.

[Fig. 5]는 약품세정과 물세정 후의 처리수 인출시 압력 변화를 나타낸 것이다. 약품세정이 물세정보다 압력이 낮아 더 우수한 성능을 나타내고 있다. 연속 공정으로 수행하기 위해서는 막의 반응기를 4기 제작하여 1기에 대해 약품세정을 하고 다른 3기는 정상 운전하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

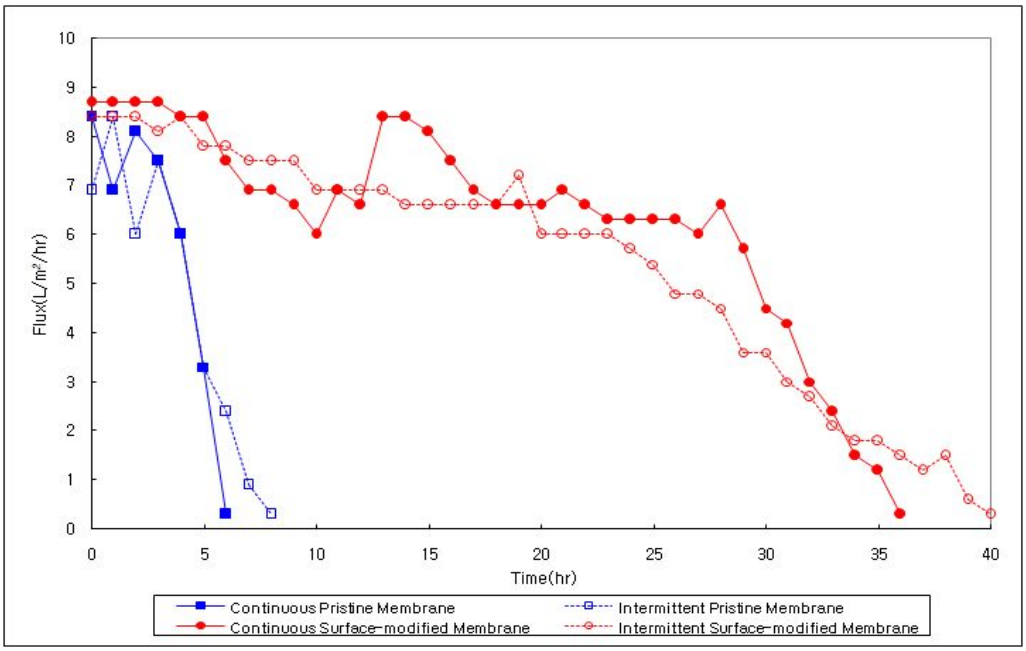
3.3 비개질막과 개질막의 시간에 따른 플럭스와 압력 변화

[Fig. 6]은 비개질막과 개질막에서 시간에 따른 플럭스 변화를 나타낸 것이다. 개질막의 경우가 비개질막의 경우보다 파울링에 도달하는 시간이 약 6배가 크다. 따라서 개질막의 수명이 비개질막보다 6배가 높기 때문에 막의 교체 비용을 1/6로 줄일 수 있다. 권 등[14]의 연구에서 소수성 물질이 주요한 막오염 물질로 규정하고 있는데 이는 친수성 재질의 막에 비하여 소수성 막이 이러한 소수성 물질을 더 잘 흡착한다는 사실로부터 본 연구에서 소수성 막 표면을 이온빔을 주사하여 친수성으로 표면개질한 막의 파울링 감소는 당연한 결과로 사료된다. 또한 간헐적으로 인출한 경우가 연속적으로 인출한 경우보다 성능이 더 우수한 것으로 나타났다. 따라서 막 운전시 간헐식으로 운전하는 것이 바람직하다.

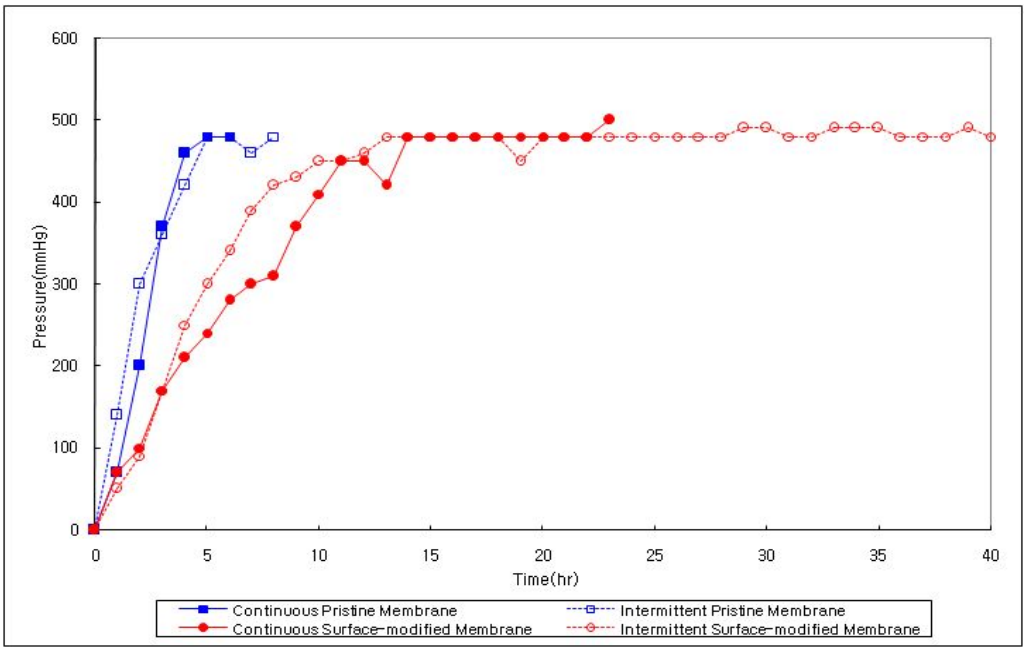
[Fig. 7]은 비개질막과 개질막의 시간에 따른 압력 변화를 나타낸 곳이다. 간헐식의 경우가 연속식의 경우보다 투과 압력이 낮기 때문에 파울링에 도달하는 시간이 더 길다는 것을 알 수 있



[Fig. 5] Variation of pressure after chemical cleaning and water cleaning in pristine membrane.



[Fig. 6] Variation of flux with time in pristine membrane and surface-modified membrane.



[Fig. 7] Variation of pressure with time in pristine membrane and surface-modified membrane.

다. 이 사실로부터 간헐적인 운전이 연속적인 운 전보다 더 우수함을 알 수 있다.

3.4 비개질막과 개질막에서 유기물 및 부유물질 제거 양상

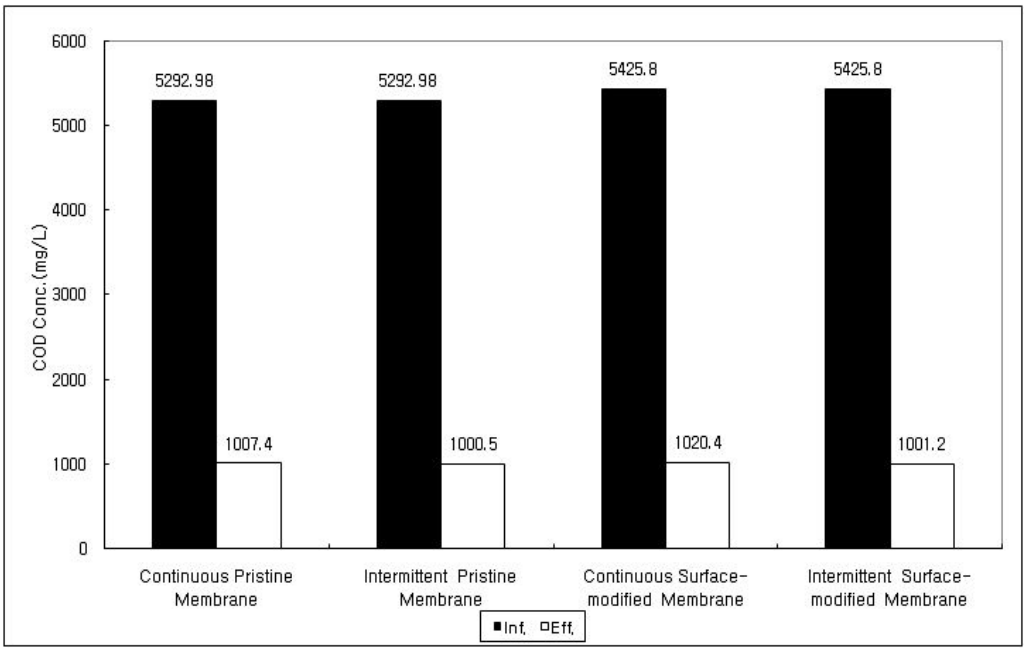
[Fig. 8]은 각 경우의 COD_{Cr} 농도의 변화를 나타낸 것이다. 오염된 물의 수질을 표시하는 한 지표로 즉 유기물 농도의 간접 지표로 사용되고 있는 대표적인 것이 화학적 산소요구량(COD)이다. 실제 물속에는 유기물질의 종류가 대단히 많아 일일이 그 농도를 각기 측정하는 일은 대단히 큰 작업이다. 따라서 수중의 유기물을 산화제에 의해 화학적으로 산화시키면 없어진 유기질량 만큼 산소가 소모된 양을 측정한 것이 COD 농도이다. 따라서 COD 농도가 높다함은 수중에 유기물질이 다량 함유 되어 화학적으로 분해하는데 많은 양의 산소를 소모해야 한다는 것이다. 반대로 COD 농도가 낮다는 것은 수중에 유기물질 함유량이 적어 적은 양의 산소가 소모되었다는 것이다. COD 측정 방법에는 산화제로 중크롬산칼륨을 사용하는 크롬법과 과망간산칼륨을 사용하는 망간법이 있으며 두 가지 방법 모두다 COD 측정 원리는 같으며 산화정도의 차이이다. 크롬법이 국내에서 적게 사용되는 이유는 법적으로 망간법이 사용되고 있고 크롬법이 망간법보다 시약이 비싸고, 환경오염정도가 더 심하고 실험 후 폐액처리가 곤란하며 측정시간이 4배 더 길고 약조제와 factor 산출이 더 까다롭기 때문이다. 그러나 크롬법이 망간법보다 산화력이 더 크므로 크롬법이 이론적인 산소요구량에 더 가깝기 때문에 더 정확한 수치를 보이므로 서구지역에서는 더 많이 사용되고 있으며 앞으로 우리나라도 이 방법으로 완전 전환할 가능성이 크며 법적으로 일부 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 크롬법인 COD_{Cr} 농도를 측정하였다.

비개질막 연속식, 비개질막 간헐식, 개질막 연속식, 개질막 간헐식의 경우 각각의 COD_{Cr} 제거율은 81.0%, 81.1%, 81.2%, 81.6%로 거의 비슷한 COD_{Cr} 제거율을 나타내고 있으며 유입 단무지폐수의 평균 COD_{Cr} 농도는 약 5,360 mg/L이며 처리수의 평균 COD_{Cr} 농도는 약 1,007 mg/L이었으며 평균 COD_{Cr} 제거율은 81.2%이었다. 앞에서 설명한 바와 같이 막의 파울링에 의해 막의 투과 플럭스가 점차적으로 감소하여 처리 후 잔류하는 유기물의 양은 감소하고, 유기물 제거 속도도 감소할 것으로 사료되나 비개질막 연속식, 비개질막 간헐식, 개질막 연속식, 개질막 간헐식의 경우의 처리수 평균 COD_{Cr} 농도에서 알 수 있듯이 각 경우 처리수의 유기물 농도의 변화는 크지 않을 것으로 추정된다.

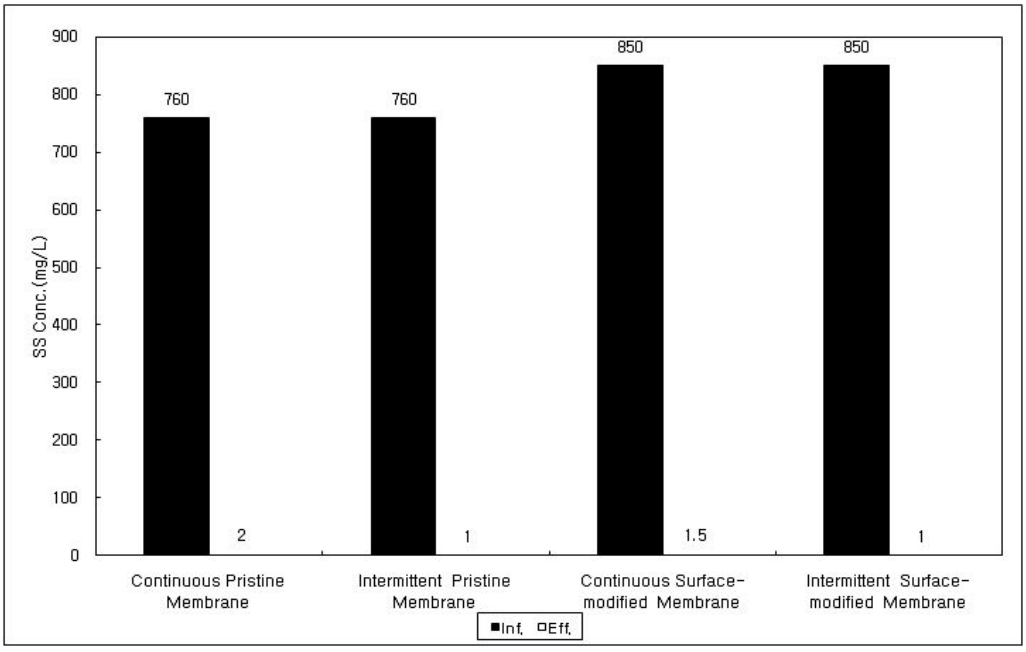
[Fig. 9]는 각 경우의 SS 농도의 변화를 나타낸 것이다. 부유물질(SS)은 수중에서 현탁되어 탁도를 유발하는 불용성 물질로서 0.1㎛의 여과지에 여과되지 않고 걸리는 0.1 μm 이상의 입자인 물질을 나타낸다. 부유물질은 하수의 오염물 분석에 있어 COD와 같이 중요한 지표의 하나로, 하수 및 폐수에 운반되어 오는 입자상 고형물의 양을 측정하여 각종 처리장치에 유입되는 부유물질의 부하를 알 수 있으며 유출수의 부유물질의 양을 측정함으로써 처리효율을 결정할 수 있다. 또한 SS는 빛의 투과율과도 관계되는 중요한 항목으로 SS 농도가 증가하면 빛의 투과율이 낮아지고 수중 동식물의 생육에 악 영향을 미치며 SS 농도가 50 mg/L 이하이면 어류의 빈사 등은 피할 수 있지만, 수역의 정상 생산 활동을 유지하기 위해서는 25 mg/L 이하인 것이 바람직하다. 비개질막 연속식, 비개질막 간헐식, 개질막 연속식, 개질막 간헐식의 경우 각각의 SS 제거율은 99.7%, 99.9%, 99.8%, 99.9%로 거의 100%의 SS 제거율을 나타내고 있으며 유입 단무지폐수의 평균 SS 농도는 약 805 mg/L이며 처리수의 평균 SS는 약 1.4 mg/L이었으며 평균 SS 제거율은 99.8%이었다. 따라서 막으로는 부유물질이 완전히 제거됨을 알 수 있다.

3.5 비개질막과 개질막에서 영양염류 제거 양상

질소는 유기성 질소 및 무기성 질소의 총합으로 유기성 질소에는 아미노산, 폴리펩티드 단백질을 비롯한 여러 유기화합물의 질소가 있다. 또 무기성 질소에는 암모니아성 질소와 아질산성 질소, 질산성 질소 등이 있다. 질소는 비료의 3요소 중의 하나로 미생물과 식물의 성장에 필수적



[Fig. 8] Variation of COD_{Cr} concentration.



[Fig. 9] Variation of SS concentration.

인 성분이나 인과 같이 하천이나 호소에서 부영 양화를 일으키는 원인물질이며 식물의 섭취 형태

는 암모니아성 질소와 질산성 질소이다. 이러한 수역에서의 조류의 성장을 조절하려면 폐수 내의 질소를 제거하거나 감소시킨 후 처리수를 배출하여야 할 것이다.

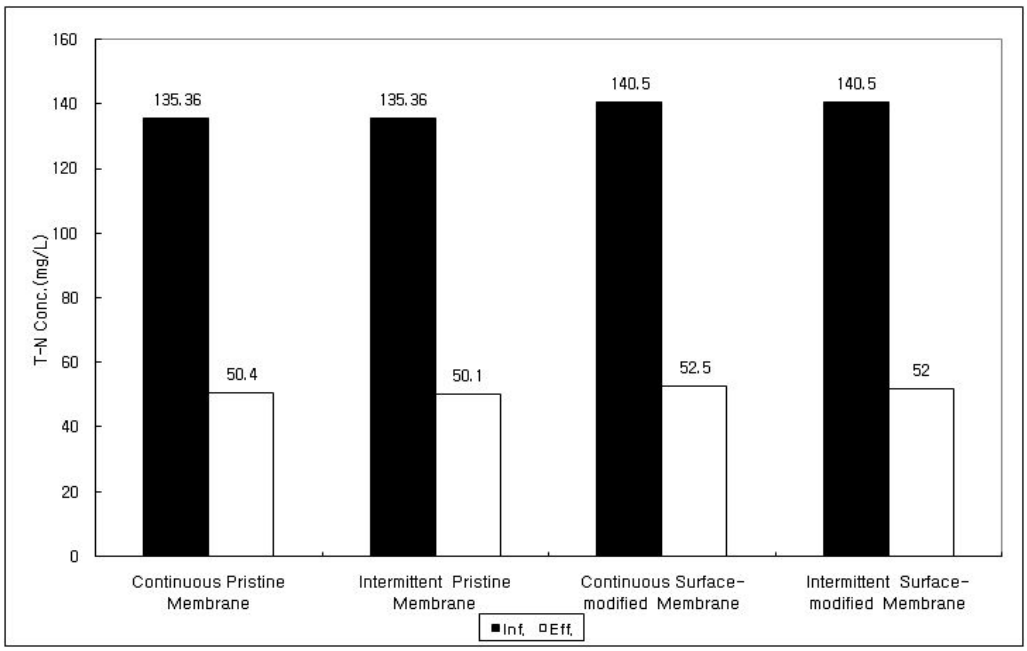
[Fig. 10]은 각 경우에 T-N 농도의 변화를 나타낸 것으로 비개질막 연속식, 비개질막 간헐식, 개질막 연속식, 개질막 간헐식의 경우 각각의 T-N 제거율은 62.8%, 63.0%, 62.6%, 63.0%로 거의 비슷한 T-N 제거율을 나타내고 있으며 유입 단무지폐수의 평균 T-N 농도는 약 137.9 mg/L이며 처리수의 평균 T-N은 약 51.3 mg/L이었으며 평균 T-N 제거율은 62.8%이었다. 본 처리장치에서의 T-N 제거는 고도처리 보다는 단순히 미생물 세포합성으로 더 많이 소모된 것으로 사료된다.

인은 자연수 중에서 미량 존재하지만, 하폐수 내의 인화합물은 식품폐수, 세제 및 비료의 영향으로 발생하며 세제에는 인산염이 광범위하게 쓰이고, 농경지에서는 비료로 대량 사용되고 있다. 인은 질산염과 함께 조류와 플랑크톤의 번식에 있어서 주영양분이기 때문에 부영양화의 주원인이 되고 있다. 농경지에 비료로 사용된 오르토인산염은 비에 섞여 하천으로 유입되고, 유기 인산염은 주로 생물학적 과정에서 생성된다. 다중 인산염은 모두 수용액 속에서 천천히 분해되어 본래의 오르토 형태로 돌아간다.

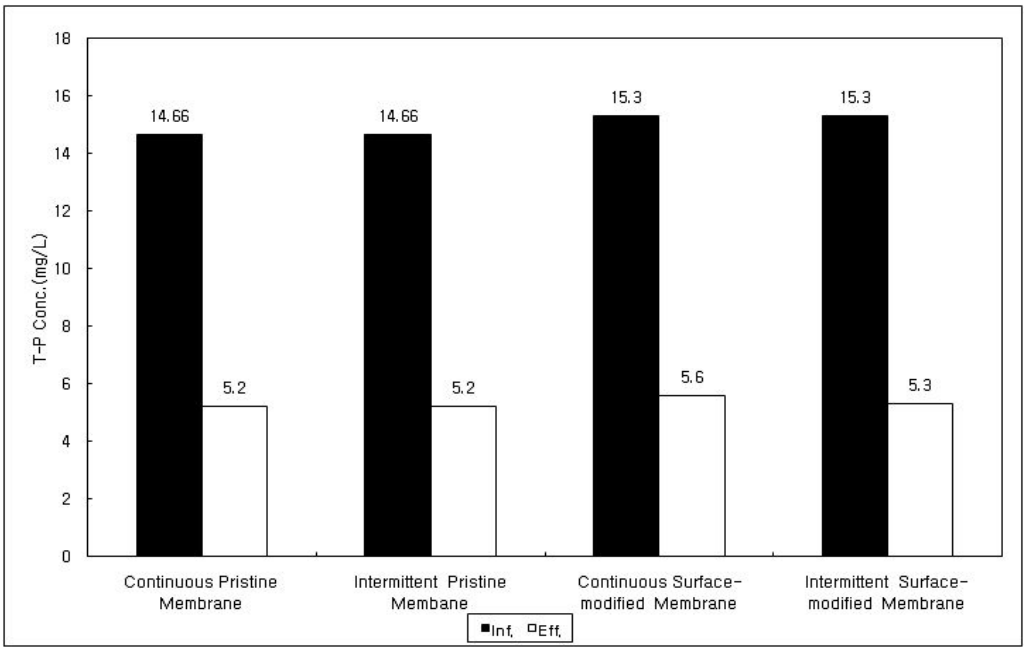
[Fig. 11]은 각 경우의 T-P 농도 변화에 대한 것으로 비개질막 연속식, 비개질막 간헐식, 개질막 연속식, 개질막 간헐식의 경우 각각의 T-P 제거율은 64.5%, 64.5%, 63.4%, 65.4%로 거의 비슷한 T-P 제거율을 나타내고 있으며 유입 단무지폐수의 평균 T-P 농도는 약 15.0 mg/L이며 처리수의 평균 T-P는 약 5.3 mg/L이었으며 평균 T-P 제거율은 64.7%이었다. 이는 매우 높은 제거율을 나타낸 것으로 인 제거 공정으로 사용 가능한 공정이다.

3.6 막의 표면 구조 및 파울링 양상

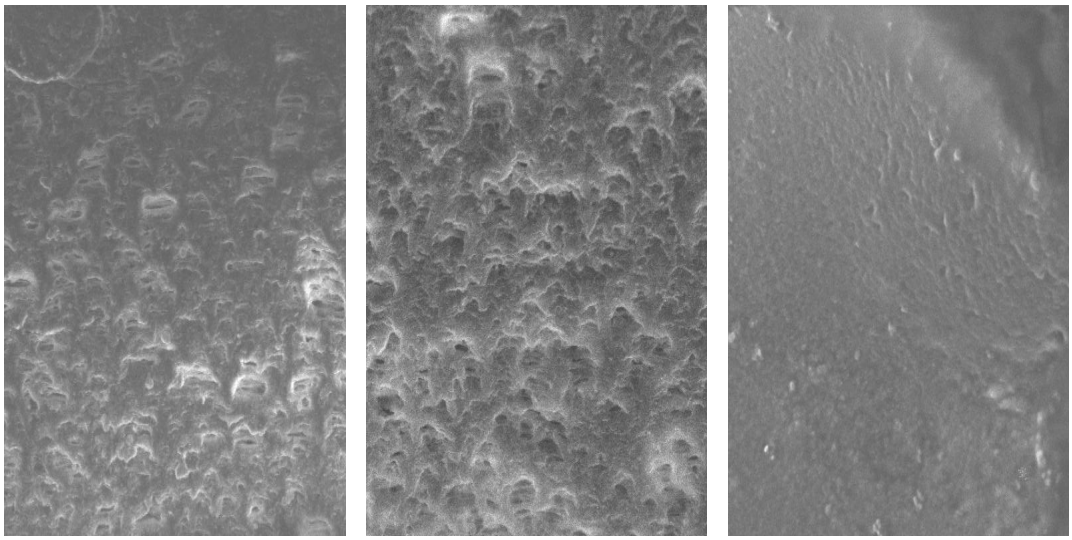
비개질막과 개질막, 파울링된 막의 표면구조를 SEM을 이용하여 측정하였으며 이를 [Fig. 12]에



[Fig. 10] Variation of T-N concentration.



[Fig. 11] Variation of T-P concentration.



(a) Prisine membrane (b) Surface-modified membrane (c) Fouled membrane

[Fig. 12] SEM images of membrane surface on pristine membrane, surface-modified membrane and fouled membrane.

나타내었으며 3,000배를 확대한 모습이다. 비개질막이나 개질막의 표면 구조는 거의 비슷하나 개질막이 더 선명하게 세공이 관찰되었다. 파울링된 막은 오염물질이 완전히 막 표면을 덮고 있

어 세공이 보이지 않았다. 따라서 파울링된 막 표면의 이물질을 손쉽게 탈리시키는 것이 중요한 인자이다. 본 처리기술의 상용화를 위해서는 세부적인 구조 개선, 처리장치의 재질 및 제작상의 기술, 이에 수반되는 경제성 절감에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 염분이 높은 단무지폐수를 대상으로 막분리 기술의 문제점인 파울링의 저감 방안을 모색하기 위해 새로운 침지형 막분리 장치를 제작하고 기존의 소수성이 강한 폴리에틸렌 재질의 비개질 분리막과 이 소수성 분리막에 이온빔을 조사하여 친수성을 높여준 표면개질 분리막을 사용한 성능실험에서 시간에 따른 플럭스와 압력 변화, 유기물과 부유물질, 영양염류 등 오염물질의 제거 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 간헐식 비개질막에서 단무지폐수인 실제폐수와 합성폐수에 따른 투과 플럭스 비교 실험의 경우, 실제폐수는 8시간 후에 처리수는 유출되지 않아 거의 막이 막힌 상태였으나 합성폐수는 12시간이 지나도 플럭스가 22 L/m^2/hr로 거의 변화가 없었다.
2. 간헐식 비개질막에서의 실험결과, 실제폐수에서는 투과 압력이 급격히 증가하여 심한 파울링 현상이 일어남을 알 수 있으나 합성폐수는 12시간이 지나면서 거의 압력변화가 없었으며 이러한 현상은 실제폐수에 존재하는 첨가제 등 고분자물질과 염분에 의한 영향으로 추정된다.
3. 오염된 막을 재생하기 위한 약품세정과 물세정의 경우 초기 플럭스 값이 각각 8.7 L/m^2/hr, 4.2 L/m^2/hr로 약품세정의 경우가 약 2.1배가 높았으며 약품세정이 물세정보다 압력이 낮고 막의 막힘 현상도 더 더디게 일어나서 약품세정은 필요할 것으로 사료된다.
4. 비개질막과 개질막에서 시간에 따른 플럭스 및 압력 변화 실험 결과, 개질막의 경우가 비개질막의 경우보다 파울링에 도달하는 시간이 약 6배가 크므로 개질막의 경우가 막의 교체 비용을 1/6로 줄일 수 있으며 간헐적으로 인출한 경우가 연속적으로 인출한 경우보다 성능이 더 우수하였다
5. 표면개질 분리막과 비개질 분리막 모두 처리수는 대체로 양호한 수질을 나타내고 있으며 특히 SS 제거, 질소 및 인 제거에도 탁월한 성능을 나타내고 있다.
6. 비개질막과 개질막, 파울링된 막의 표면구조를 SEM을 이용하여 측정한 결과, 비개질막이나 개질막의 표면 구조는 거의 비슷하나 개질막이 더 선명하게 세공이 관찰되었으며 파울링된 막은 오염물질이 완전히 막 표면을 덮고 있어 세공이 보이지 않았다.

사사

이 논문은 2009년도 상지대학교 교내 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 선용호, “유동상 담체를 이용한 Loop Reactor에서 유기물 및 질소, 인 제거”, 한국생물공학회지, 24(4), pp. 353~360 (2009).
2. 곽성근, 안상우, 정수근, 박재로, 박재우, “APID 공정 내 동절기 개량형 간헐포기 운전모드 적용 및 개발, 한국물환경학회지, 25(6), pp. 872~878 (2009).
3. 문병현, 윤조희, 서규태, 김상수, “SBR에서 염분농도와 C/N비가 오염물질의 제거에 미치는 영향”, 대한환경공학회지, 24(2), pp. 251~260 (2002).
4. 남석태, 전재홍, 이석기, 최호상, “한외여과에 있어서 막오염에 의한 Si 입자 함유 반도체 세정폐수의 투과유속 감소특성”, 한국폐기물학회지, 17(1), pp. 92~101 (2000).
5. 박종부, 박승국, 허형우, 강호, “도시하수에서의 생물학적 고도처리를 위한 MBR공정 개발 및

화학세정에 의한 미생물 활성도 영향 분석", 한국물환경학회지, 25(1), pp. 120~124 (2009).
6. 박재로, 임현만, 김응호, "2단형 막분리 활성슬러지법(Two Stage MBR)에서 내부순환율 변화와 응집제 첨가에 의한 질소 및 인제거 특성에 관한 연구, 한국물환경학회지, 18(2), pp. 131~140 (2002).
7. 양정목, 박철환, 조진구, 김상용, "복합 막분리 공정에 의한 섬유가공 공정에서의 가성소다 회수", 대한환경공학회지, 30(12), pp. 1273~1280 (2008).
8. 한성, 선용호, 고석근, "이온 보조 반응에 의하여 활성화된 폴리프로필렌 담체를 이용한 합성폐수 처리시 미생물 부착 및 유기물의 제거", 한국생물공학회지, 17(3), pp. 235~240 (2002).
9. 최규철, 수질오염 공정시험기준 주해, 동화기술 (2002).
10. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, pp. 5~17 (1998).
11. 최용범, 권재혁, 임재명, "수산물 가공폐수의 호기성 생분해도에 미치는 염분농도의 영향", 대한환경공학회지, 32(3), pp. 256~263 (2010).
12. 노수홍, 변기수, 선용호, "습식산화반응에 의한 염료폐수 분리막 농축액의 생분해성 연구", 대한환경공학회지, 19(2), pp. 153~164 (1997).
13. 장인성, 이정학, "막결합형 활성슬러지 시스템에서의 막오염 유발인자, 대한환경공학회지, 22(2), pp. 323~329 (2000).
14. 권지향, 데스몬드롤러, "알카리도가 높은 원수의 연수화 공정에 따른 한외여과 막오염 특성", 대한환경공학회지, 25(6), pp. 778~785 (2003).
15. Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering : Treatment and Reuse, 4rd ed., McGraw-Hill, New York, pp. 967~969 (2003).
16. Wett, B., and Rauch, W., "The Role of Inorganic Carbon Limitation in Biological Nitrogen Removal of Extremely Ammonia Concentrated Wastewater", Wat. Res., 37, pp. 1100~1110 (2003).