

## PTFE재질의 평판형 분리막과 인제거를 위해 Alum주입을 적용한 고평력스 MBR시스템에 관한 연구

### A Study on the high-flux MBR system using PTFE flat membrane and coagulant(Alum) for removal of phosphorus

이의종<sup>1</sup> · 김관엽<sup>1</sup> · 권진섭<sup>1</sup> · 김영훈<sup>1</sup> · 이용수<sup>1</sup> · 이창하<sup>1</sup> · 전민정<sup>1</sup> · 김형수<sup>1\*</sup> · 김정래<sup>2</sup> · 정진호<sup>1</sup>

Lee, Eui Jong<sup>1</sup> · Kim, Kwan Yeop<sup>1</sup> · Kwon, Jin Sub<sup>1</sup> · Kim, Young Hoon<sup>1</sup> · Lee, Yong Soo<sup>1</sup> · Lee, Chang ha<sup>1</sup> · Jeon, Min jung<sup>1</sup> · Kim, Hyung Soo<sup>1\*</sup> · Kim, Jung rae<sup>2</sup> · Jung, Jin ho<sup>3</sup>

1 성균관대학교 건설환경시스템공학과 환경공학연구실, 2 효성에바라엔지니어링(주) 3 (주)퓨어엔비텍

(2010년 12월 8일 접수 ; 2011년 2월 10일 수정 ; 2011년 2월 14일 채택)

#### Abstract

Even though MBR processes have many advantages such as high quality effluents, a small footprint and convenience for operation compared to conventional activated sludge processes, there are some shortcomings in terms of the cost and potential fouling incident that keeps MBR (Membrane bioreactor) processes from being widely applied. To reduce these problems, PTFE (Polytetrafluoroethylene) flat sheet membranes that have excellent permeability and durability were tested instead of PVDF (Polyvinylidene fluoride) membrane which is being used widely in water treatment. Low concentration of sodium hydroxide (NaOH) was also added into the membrane modules in order to prevent the membrane fouling as well as to provide the alkalinity. With conditions mentioned above, a pilot-scale MBR system based on the MLE (Modified Ludzack Ettinger) process was operated at flux of 40 L/m<sup>2</sup>/hr and over 15,000 mg/L MLSS concentration for about 8 months. And coagulant(alum) was added into the membrane tank to remove phosphorus. Although the more coagulant is added the more effectively phosphorus is removed, that can lead to fouling for a long operation(Ronseca et al.,2009). By the way there is a research that fouling grow up after stopping injection of coagulant(Holbrook, 2004). Stable operation of MBR systems was achieved without major chemical cleaning and the effluent quality was found to be good enough to comply with the treated waste water quality regulations of the Korea.

**Key words** : PTFE flat sheet membrane, high flux, coagulant(alum)

**주제어** : PTFE평막, 고평력스, 응집제(alum)

#### 1. 서론

막분리 활성슬러지법(Membrane bioreactor: 이하 "MBR")은 기존 하수처리공법에서 침전조를 통한 처리 대신 정밀여과 막 등에 의한 완벽한 고액분액 분리를 통하여 우수한 처리수질을 유지할 수 있는 방법이다. 침전을 통

한 처리의 경우 활성슬러지의 상태에 민감하게 반응하여 벌킹(bulking) 또는 포밍(foaming)과 같은 문제를 발생시킬 수 있다(N.F Gray, 1989). 하지만 MBR은 이런 문제에 의한 영향을 최소화하며 기존 하수처리 공법과 비교해 작은 foot-print, 완벽한 고액분리를 통한 높은 처리수질, 높은 오염부하능력 및 적은 슬러지 발생 등 여러 장점을 가지고

\* Corresponding author Tel:+82-31-290-7542, Fax:+82-31-290-7549, E-mail: sookim@skku.edu(Kim, H.S.)

있다(Judd, 2006). 그러나 운전시간이 늘어나면서 막오염이 발생하고 이로 인해 처리유량의 감소, 또는 막간차압의 증가로 인하여 분리막을 세정하거나 심할 경우 교체를 요할 수 있다. 막오염은 일반적으로 흡착 또는 입자에 의한 공경 막힘, 농도분극, 케익의 형성 등에 의한 여과저항의 증가를 말한다. 이러한 막오염의 메커니즘에 대한 이해는 아직까지 제한적이며 다수의 실규모 MBR 시설은 안정적인 설계 및 운전조건을 도출하기 위해 pilot plant 실험에 의존하고 있다(Evenblij, H.등, 2005). 지금까지의 선행 연구에서는 분리막의 공경크기, 오염부하량, 입자 분포도, 분리막의 재질 및 운전조건 등에 의해 영향을 받는다고 보고되고 있으며(Bai 등, 2002), 보다 효율적인 MBR 운전을 위하여 다방면으로 접근이 시도되었다. 물리세정(수역세)에 의한 제어 가능한 가역적 막오염의 경우 주기, 유지시간, 유속 등에 관하여 연구되었으며 이는 운전 중 에너지와 여과수의 소비와 관련해 최적화가 필요하다(Paul James Smith 등 2005, N.O. Yigit, 2009). 화학세정에 의해 제거되는 비가역적 막오염 또는 바이오 파울링의 경우 많은 연구가 있었지만 일관되며 체계적인 결과를 보이고 있지는 않다(B.Q. Liao 등 2004). 또한 초음파에 의한 케익층 제거에 관한 연구와 함께 보다 높은 회복률을 위해 역세와 약품세정과의 결합에 관하여 연구되기도 하였다(A.L. Lim 등, 2003). 이런 유지관리적인 방법과 함께 분리막의 재질에 관한 연구도 이루어졌지만 상당수 공극의 크기 및 분포, 거칠기, 친수성 등과 같이 성질에 관한 대부분이다(Le-Clech, P., 2006). 또한 아직 높은 투과성 및 내구성의 장점을 가지고 있지만 가공에 어려움이 있는 PTFE 재질의 분리막의 경우 MBR에 적용사례가 적으며 연구가 많이 부족한 상황이다. 아직 PTFE 분리막을 이용한 실규모 운전에서 성능평가가 이루어진 것은 보고된바 없지만 lab-scale 규모로 그 우수한 성능은 증명되었다(김관엽 등, 2007). 또한 MBR에서 PTFE 분리막과 관련하여 재질에 따른 막오염의 영향에 대한 연구가

있었지만 이 또한 lab-scale 규모이고 여과유속이 적고 장기적인 운전평가가 이루어지지 못했다(최재훈 등, 2007). 따라서 본 연구에서는 하수처리를 위한 MBR에서 pilot-scale 규모의 장기운전을 통해 PTFE 평막의 성능과 함께 집적도를 높이기 위한 block 및 cassette의 적용성 및 인제거를 목적으로 한 alum 주입에 의한 영향에 대해 알아 보았다.

## 2. 실험장치 및 방법

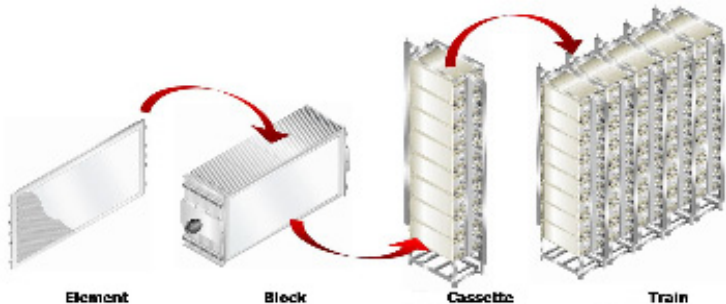
### 2.1. 분리막

본 연구에 사용된 분리막은 PTFE 재질의 평막으로 기존에 상용화되고 있는 PVDF 재질의 분리막과 비교해 높은 투과성능과 내구성을 가지고 있다(김관엽 등, 2007). 하지만 연신법에 의한 분리막 제조와 분리막 부착시 열용착을 이용한 모듈제작과 같은 특수성 때문에 아직 수처리 분야에 많이 사용되고 있지는 않다. Table 1은 본 실험에 사용된 단위 분리막의 개념도로서 하나의 block은 15개의 element로 이루어졌다. 또한 2개의 block이 수직으로 7층으로 쌓인 것이 cassette를 이루며 여러 cassette가 모여 train을 이룬다. 본 연구에서는 cassette 단위의 분리막이 사용되었으며 분리막 element의 기본 재원은 Table 1에 제시하였다.

### 2.2. 실험 장치 및 방법

Pilot-scale의 실험장치는 탈기/혼화조, 무산소조, 막분리조의 세 개의 반응조로 구성되었으며 10분 운전 2분 휴지로 운전되었다. 탈기/혼화조는 높은 DO를 가지고 있는 호기조의 슬러지가 무산소조로 바로 넘어가 탈질화에 악영향을 미치는 것을 방지하기 위해 설치되었다. 막분리조의 MLSS는 평균적으로 15000~20000 mg/L를 유지하였으

Table 1. Membranes composition concept and feature



Section	Contents
Material	PTFE
Pore Size	0.45 $\mu\text{m}$
Area	0.3 $\text{m}^2$
Element Size	634Lx5Wx303H

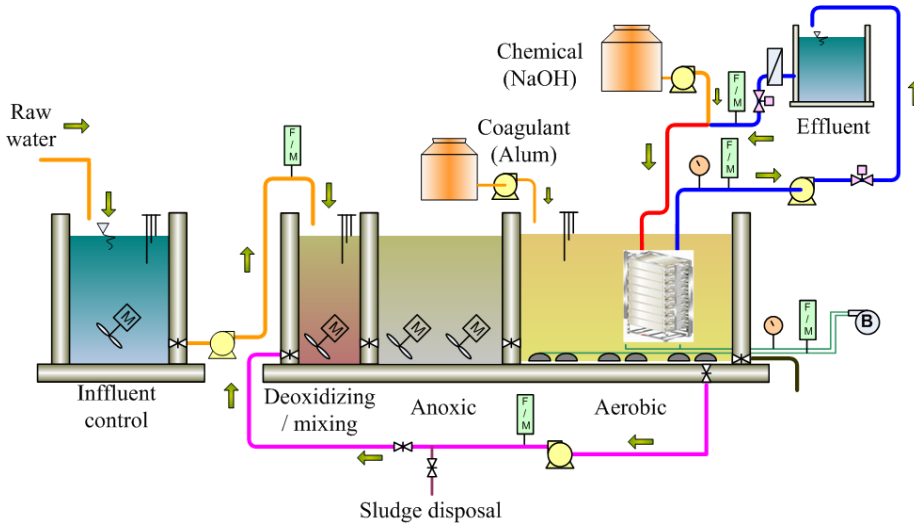


Fig. 1. Pilot-scale schemes

며 막오염 제어를 위한 공기량은 500~550 L/min으로 유지하였다. 생물학적 인제거를 배제하여 혐기조를 설치하지 않았으며 대신 화학적 인제거를 위하여 막분리 호기조 내에 일정 농도의 응집제(alum)을 주입하였다. 원수는 0시의 1차침전지 상등수를 사용하였으며 하루 처리량은 50 m<sup>3</sup>/day 이다. 평막의 경우 모듈 특성상 펌프에 의한 역세가 불가능하기 때문에 자연유하 방식에 의해 역세가 이루어졌으며 방식은 처리수조를 분리막 보다 높게 위치하여 밸브의 개폐를 통하여 흐르게 하였다. 배관내에 인라인 믹싱을 적용하여 액상 수산화나트륨(NaOH)을 희석하여 모듈 당 약 1L를 기준으로 주입하였으며 주입 후 정치함으로써 약품의 확산에 의한 막오염 제어방법이 적용되었다. 이는 부가적으로 미생물에 영향을 미치지 않으면서 OH<sup>-</sup>이온을 공급함으로써 반응조내 pH를 조절하는 목적으로 적용되었다. 또한 운전중간에 분리막 모듈을 하나 샘플하여 물리세정, 화학1세정(NaOCl 3000 ppm, NaOH 0.2M), 화학2세정(EDTA 2%) 순서로 약 4~5시간 동안 세정 후 세정액의 Fe, Mn, Al 농도를 측정하였다. 세정액의 무기물은 ICP-OES를 이용하여 측정하였으며, 운전 중 원수 및 처리수, 반응조내 유기물, 질소 및 인 화합물은 Hach사의 바이얼과 DR2500 분광 광도계를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분리막 모듈 및 적층에 따른 영향평가

본 연구에 사용된 분리막은 집적도를 높이기 위해 Table 1에서 확인할 수 있듯이 수평/수직으로 여러 분리막이 결합

되어 있다. 이 경우 분리막의 높이를 높일수록 분리막의 집적도측면에서는 이점을 갖을 수 있지만 반응조내 위치 및 높이차 또는 여과를 위한 흡입부로 부더의 거리등 여러 요소들로 인해 분리막의 균일한 여과가 이루어지지 않을 수 있다. 이는 부분적인 분리막의 사용으로 주어진 분리막의 설계용량보다 많은 양의 부하를 받게 되며 급격한 막오염 현상을 일으킬 가능성이 있다. 수직형 중공사막 모듈의 경우 특성상 파이버 길이 및 내경에 따른 압력손실(pressure drop)로 인하여 불균형한 여과가 이루어질 수 있으며 막오염에 영향을 미친다는 연구가 보고 된바있다(S.Chang 등, 2000). 따라서 본 연구에서는 단위 block 중 양쪽과 가운데의 분리막을 샘플하여 막오염 정도를 분석하였고 cassette의 상부와 하부의 경우 Fig. 2와 같이 각각 압력계를 설치하여 여과의 균형을 간접적으로 평가하였다. P1의 경우 cassette 상단부 두 개의 block에서 여과되는 처리수 배관내의 압력이며 P2는 하단부 두 개의 block에서 여과되는 처리수 배관내의 압력을 나타낸다. 운전기간 중에 임의로 여과와 공폭기시 압력을 확인하고 그 차이를 통해 상단부와 하단부의 균등한 여과에 대해 간접 평가하였다. P1의 경우 공폭기시 0.253 kgf/cm<sup>2</sup>, 운전시 0.237 kgf/cm<sup>2</sup>를 나타내었고 P2는 공폭기시 0.242 kgf/cm<sup>2</sup>, 운전시 0.222 kgf/cm<sup>2</sup>를 나타내어 각각 0.016 kgf/cm<sup>2</sup>와 0.02 kgf/cm<sup>2</sup>의 차이를 보였다. 분리막을 이용한 여과에서 플럭스는 막간차압과 비례한다는 이론을 고려하였을 때 7단의 block을 이용한 단위 cassette의 여과에 있어 상하에 따른 불균형한 여과는 없다고 판단된다.

Table 2. Pressure variation on top and bottom of cassette

Section	Pressure 1	Pressure 2
In operation	0.253 kgf/cm <sup>2</sup>	0.242 kgf/cm <sup>2</sup>
In pause	0.237 kgf/cm <sup>2</sup>	0.222 kgf/cm <sup>2</sup>

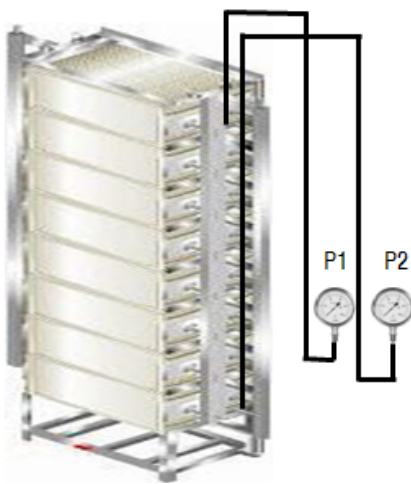


Fig. 2. Pressure gauge at top and bottom of the cassette

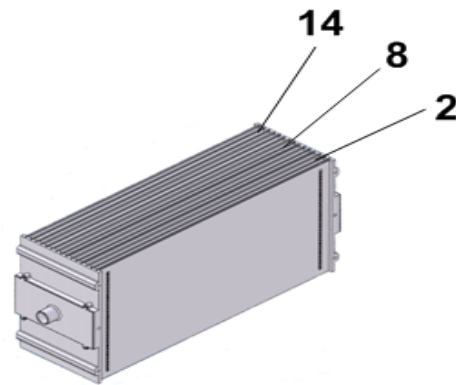


Fig. 3. Membrane samples of the block

7단으로 구성된 cassette의 각단은 2개의 block으로 구성되어있는데 그중 하나의 block을 분리한 후 중심부부터 바깥으로 Fig. 3.와 같이 3개의 분리막을 샘플 하였다. Mo. 2이 중심부와 가까운 분리막으로 Mo. 8, Mo. 14 순으로 바깥에 위치하였다. block은 폭기에 의해 막오염 제어가 가장 어렵다고 판단되는 최상부에서 분리하였으며 분리 당시 분리막 사이에 슬러지에 의한 케익이 부분적(분리막 측면부)으로 확인되었으나 크지 않아 무시 할 만 하였다. 샘플한 각 모듈의 여과저항은 각각  $4.43 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,  $5.25 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,  $4.82 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$  으로 큰 차이를 보이지 않았지만 중심부(Mo. 2)가 가장 작은 값을 나타내었다. 막오염 제어를 위한 공기의 경우 상부로 올라오면서 분산되어 중심부에서 바깥쪽으로 갈수록 막오염 제어의 효과가 떨어질 것으로 예상했으나 예상과 달리 Mo. 8의 분리막의 막오염이 가장 심하였다. 하지만 그 차이가 크지 않으며 MBR의 막오염의 경우 그 경우의 수가 많은 것을 고려하였을 때 본 공정의 폭기에 의한 막오염 제어는 효과적으로 이루어진 것으로 판단된다. 표면세정 후 여과저항은 각각  $2.20 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,  $2.48 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,  $2.36 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$  으로 거의 비슷한 값을 나타내었다. 이는 초기 각 모듈의 여과저항의 차이는

공극내 흡착이나 입자로 인한 막힘에 의한 차이가 아니라 분리막 표면의 미세한 cake 층에 의한 것으로 판단되며 비가역적 막오염의 차이를 유발시키지는 않은 것으로 판단할 수 있다. 하지만 선행연구에서 보면 MBR 공정에서 여과가 지속되면서 막 표면에 축적된 막오염 성분들이 압밀화 됨으로써 케익저항 및 공극폐색저항과 같은 가역적인 막오염 성분의 일부가 비가역적인 여과저항의 형태로 전환되었다고 하였다(Nagaoka 등, 1998). 또한 Z. Geng 등은(2007)의 생물학적 인제거 향상을 위한 MBR 공정에 대한 연구에서는 운전초기 비가역적 막오염의 경우 전체 막오염의 5%에 불과하지만, 운전이 지속됨에 따라 그 비율은 점차 증가해 결국 한계차압에 도달하게 된다고 보고한 바가 있다. 따라서 분리막을 샘플한 시기는 아직 막오염 진행의 초기단계로 가역적 막오염의 차이가 발생하더라도 비가역적 막오염으로의 전환이 이루어진 시기는 아닌 것으로 생각된다. 따라서 본 적층형 분리막에서 폭기에 의한 원활한 수류형성을 통해 막오염 제어가 완벽히 이루어졌다고 판단하기에는 타당성이 다소 부족하며 장기적인 운전데이터를 토대로 판단할 필요가 있다. 또한 약품을 이용한 세정 후 여과저항의 값은 각각  $1.41 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,  $1.32 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,  $1.26 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$  으로 화학세정을 통해 제거되는 여과저항의 값이 비슷한 것으로 나타났다. 즉, 전체 여과저항 중 물리적 표면세정으로 제거되는 가역적 막오염이 화학세정으로 제거 가능한 비가역적 막오염보다 두 배 정도 더 큰 값을 나타내었다.

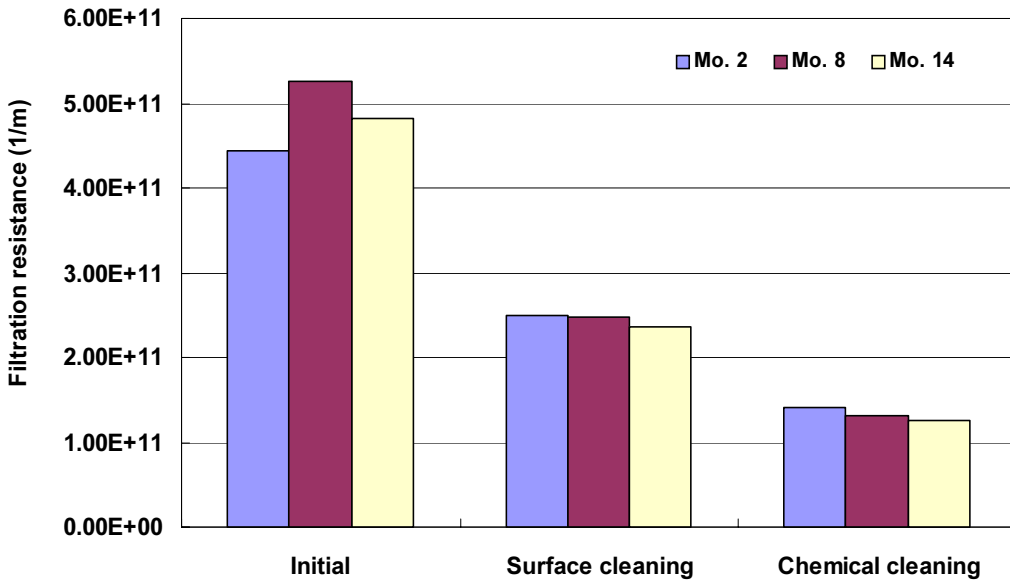


Fig. 4. Fouling fraction in membrane samples of the block

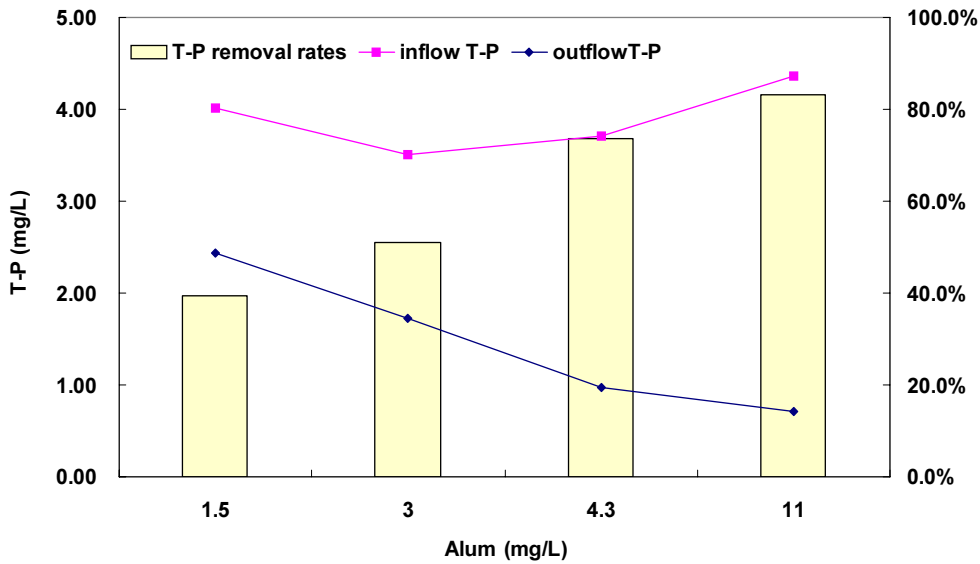


Fig. 5. T-P Removal rates according to amount of coagulants

분리막을 통한 투과량(처리수량)이 많을수록 더 많은 막오염 물질이 분리막에 부착되어 여과성능을 저하시킨다는 사실을 고려하였을 때 비가역적 막오염의 값이 비슷한 크기를 나타낸 것은 block 내에서도 균일한 여과가 이루어졌다고 판단할 수 있다. 결론적으로 본 연구에서는 PTFE 평막의 우수한 투과성을 유지하면서 적층을 통한 집적도 향상 부분에 있어서도 막오염 제어에 문제가 없이 이루어졌다.

### 3.2 Alum 주입량에 따른 인제거 효과 및 한계

Pilot-scale 실험에서 사용된 공정은 탈기조+무산소조+막분리조로 구성되어 있으며 화학적 인제거 방법이 적용되었다. 따라서 유입수 내 존재하는 용존성 인은 응집제(alum)을 이용하여 불용성으로 석출되어 반응조내 존재하며 일부분은 슬러지 인발을 통하여 외부로 배출되어 처리된다. 주입되는 응집제의 양은 평균 1.5 mg/L, 3.0 mg/L,

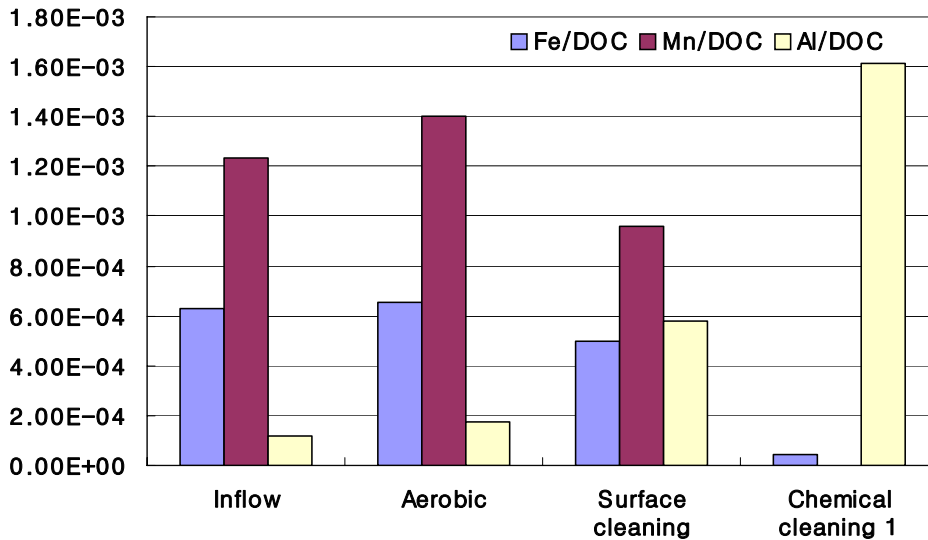


Fig. 6. Metallic ions per unit DOC (mg/mg)

4.3 mg/L, 11 mg/L의 농도로 나누어 주입량에 따른 제거율 및 처리수의 수질을 평가하였다. 이때 처리효율은 각각 39.2%, 51.0%, 73.6%, 83.5%를 나타내었으며 처리수의 인농도는 평균 2.44 mg/L, 1.72 mg/L, 0.98 mg/L, 0.72 mg/L 이었다. 즉, 응집제 주입량이 4.3 mg/L 이상이었을 때 처리수의 인농도를 1 mg/L 이하로 유지하는 것이 가능할 것으로 판단되며 이때 Al/T-P 몰비는 1.3으로 나타났다. 선행 연구에서 한 등(2010)은 하수처리장 유출수에 대한 Jar-test 실험에서 Al/T-P 몰비 1.0~1.4에서 70~85%의 제거율을 보이는 것과 비슷한 제거율을 보였다. 하지만 한 등의 실험에서 T-P에 대한 PO<sub>4</sub>-P의 비율은 약 80%로 본 연구의 50~60%와 비교해 높아 인제거가 용이한 편이었다. 이런 불리한 조건에서도 비슷한 처리효율을 나타낸 것은 우선적으로 연속적인 운전을 통하여 반응조내 OH<sup>-</sup>이온과 결합한 알루미늄 수화물이 반응조내 체류하다 인과 흡착되어 제거되는 것으로 판단된다. 또한 본 실험의 경우 반응조내 미생물에 의해 발생하는 EPS 및 처리되지 않는 원수의 유입으로 조건이 다르며, 단순한 응집침전으로 제거되는 Jar-test 실험과 달리 분리막을 통하여 고액분리되어 이러한 효율을 보이는 것으로 판단된다. 이론적으로 OH<sup>-</sup>이온과의 경쟁적 결합을 고려하여 충분한 양의 응집제를 주입하면 유출수의 인농도를 임의적으로 조절할 수 있을 것으로 생각되지만 분리막을 이용한 MBR 공정의 경우 쉽지 않다. 이는 초기에 응집제는 유출수내 낮은 인농도를 유지할 수 있지만 지속적인 응집제의 사용은 막오염을 유발할 수 있기 때문이다(Fonseca et al.,2009). 하지만 반대로

MBR에서 응집제를 주입하다 멈추자 TMP가 상승하고 처리수 및 플럭의 강도에 악영향을 미쳤으며, 다시 응집제를 주입하자 TMP가 일부분 회복되었으며 플럭의 강도 역시 회복된 결과를 보이기도 하였다(Holbrook, 2004). 즉, MBR에서 적정량의 응집제 주입은 다당류와의 결합을 통하여 막오염 제어에 긍정적 효과를 보이지만 과도한 주입은 오히려 막오염을 일으킬 수도 있다.

### 3.3 Alum 주입과 막오염과의 관계

운전 초기에 응집제 주입에 따른 제거효율 및 처리수 수질을 평가하기 위해 응집제의 양을 증가시키며 운전하다 비정상적인 TMP의 상승이 발생하여 운전을 정지시킨 후 분리막을 샘플하여 단계적으로 세정하여 Fe, Mn, Al에 대한 분석하였다. 물리세정 및 화학세정을 통한 막오염물질의 분석 비교를 위하여 각각 원수, 막분리호기조내 활성슬러지, 물리세정액, 화학1세정액에 대해 단위 용존성 유기물(DOC)당 Fe, Mn, Al의 양을 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 무기물의 경우 생물학적 처리를 통하여 제거되지 않기 때문에 원수와 막분리 호기조에서 비슷한 값을 나타내었다. 하지만 물리 세정액의 경우 Fe와 Mn의 값이 줄어들었지만 Al의 경우 3배 이상 큰 값을 나타내었다. 이는 물리세정액의 대부분은 막표면의 케이크층이므로 인제거를 목적으로 주입한 응집제가 반응조 내 활성슬러지 및 유기물과 함께 분리막 표면에 흡착하여 막오염 물질로 작용한 것으로 판단된다. 또한 화학1세정액의 경우 유기물 세정을 목적으로 하기 때문에 Fe와 Mn의 값은 크게 줄어들었지만 Al의 값은 호

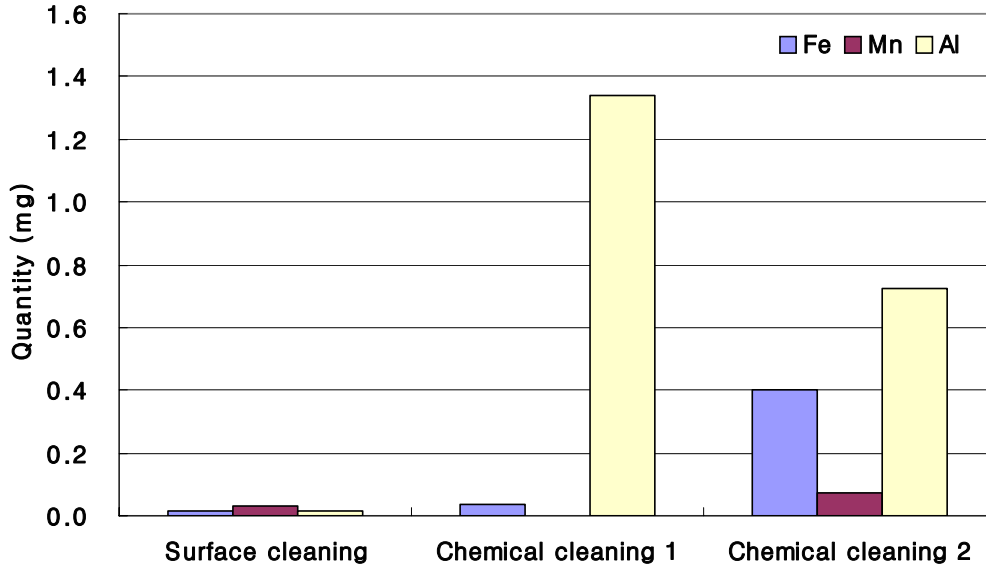


Fig. 7. Amount of metallic ions (mg)

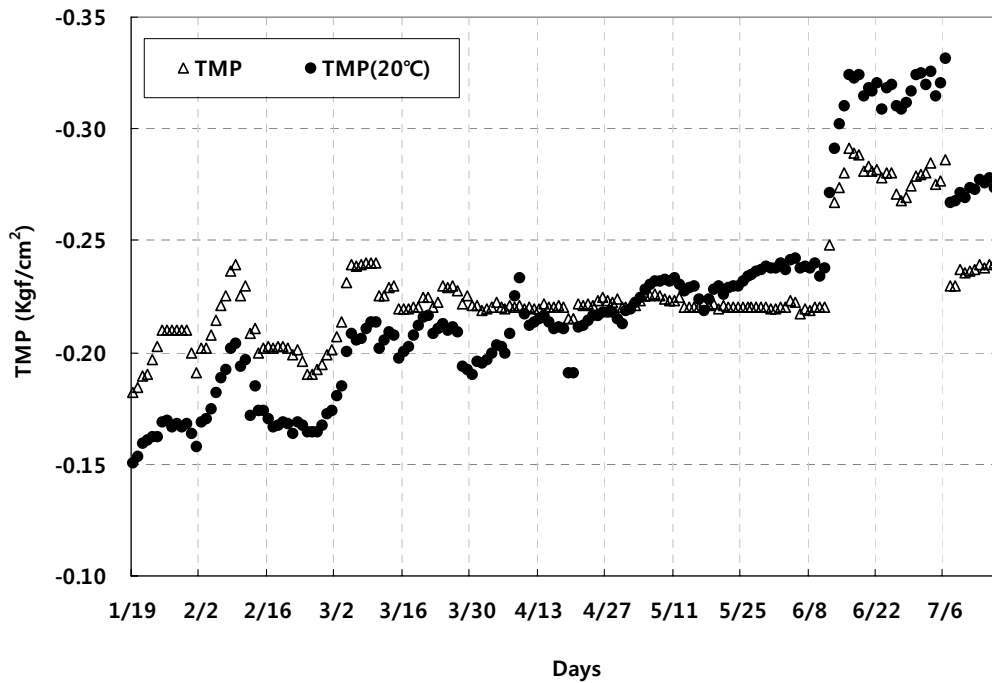


Fig. 8. TMP variation in operation

기조보다 무려 10배나 높은 값을 나타내었다. 이를 통해볼 때 Fe와 Mn은 막오염에 직접적인 영향을 주었다기보다는 호기조내 활성슬러지와 함께 존재하기 때문에 활성슬러지

와 유기물에 의한 케익형성에 있어 단순한 구성물질로 작용한 것으로 판단된다. 이는 물리세정액에서 Fe와 Mn의 값이 호기조에서 보다 다소 감소한 결과와도 일치한다고 볼 수

있다. 하지만 Al의 경우는 케익형성에도 일정부분 주요한 요인으로 작용한 것으로 판단되며 특히, 분리막의 표면 및 공경 흡착에 의한 막오염에 큰 영향을 준 것으로 판단된다. 화학2세정의 경우 유기세정제를 통해 세정이 이루어졌기 때문에 단위 용존성 유기물(DOC)당 Fe, Mn, Al의 양을 측정하기 불가능하였다. 뿐만 아니라 이미 분리막에 존재하는 유기물은 화학1세정을 통하여 대부분이 제거되었기 때문에 그 값은 무의미하다고 판단된다. 하지만 세정액의 양을 알기 때문에 각 세정액에 존재하는 무기물의 양을 정량적으로 비교할 수 있으며 그 결과는 Fig. 7과 같다. 일반적으로 화학1세정은 유기물 제거를 목적으로 화학2세정은 무기물 제거를 목적으로 하며 Fe와 Mn은 이와 일관된 결과가 나왔다. 하지만 Al은 오히려 화학2세정 보다 화학1세정에서 더 많은 양을 나타내었다. Al의 경우 Fe, Mn와 달리 호기조내 활성슬러지 또는 유기물과의 상호작용을 통하여 막오염을 일으키기도 하며 그 자체가 막오염을 일으키기도 하는 것으로 판단된다. 물론 Al은 Fe와 Mn과 달리 지속적인 응집제 주입으로 인하여 동등한 비교가 어려울 수 있으나 높은 농도의 Al이 PTFE 재질의 평막에서도 막오염 물질로 작용할 수 있다는 것을 확인하였다.

### 3.4 TMP 변화를 통한 운전성 평가

본 pilot-scale 실험은 lab-scale 실험을 바탕으로 설계 되었으며 초기 플럭스의 경우 scale-up에 따른 효율저하를 고려하여 40 L/m<sup>2</sup>/hr로 하여 운전하였다. 침지형 평막으로 잘 알려져 있는 Kubota의 경우 실규모 운전에서 일반적으로 10~20 L/m<sup>2</sup>/hr으로 운전되며 침투 유량 시 단기간 40 L/m<sup>2</sup>/hr까지도 가능한 것(Judd, 2006)과 비교해 본 실험에 사용된 PTFE 평막의 경우 성능이 충분히 우수한 것으로 판단된다. 미생물의 안정화 및 사전 test를 마친 후 1월 중순경부터 운전을 시작하였으며 이때 초기 TMP는 -0.182 kgf/cm<sup>2</sup>로 동절기와 40 L/m<sup>2</sup>/hr의 높은 플럭스를 고려하였을 때 비교적 낮은 값을 나타내었다. TMP는 동절기에 다소 변화를 보이다가 3월 경 부터는 거의 변화를 보이지 않고 안정적으로 운전이 이루어졌다. 하지만 이는 동절기가 끝나면서 점차적으로 막분리 호기조 내 온도가 상승하여 TMP의 변화가 거의 없는 것으로 보인 것이며 Fig. 8를 보면 알 수 있듯이 20°C로 보정한 TMP는 미량이지만 점진적으로 상승하는 것을 확인할 수 있다. 보정 TMP를 통해 확인 결과 동절기 약 40일 동안 TMP의 평균 변화율은 0.0055 kgf/cm<sup>2</sup>·day이며 3월부터 6월까지 약 100일 동안

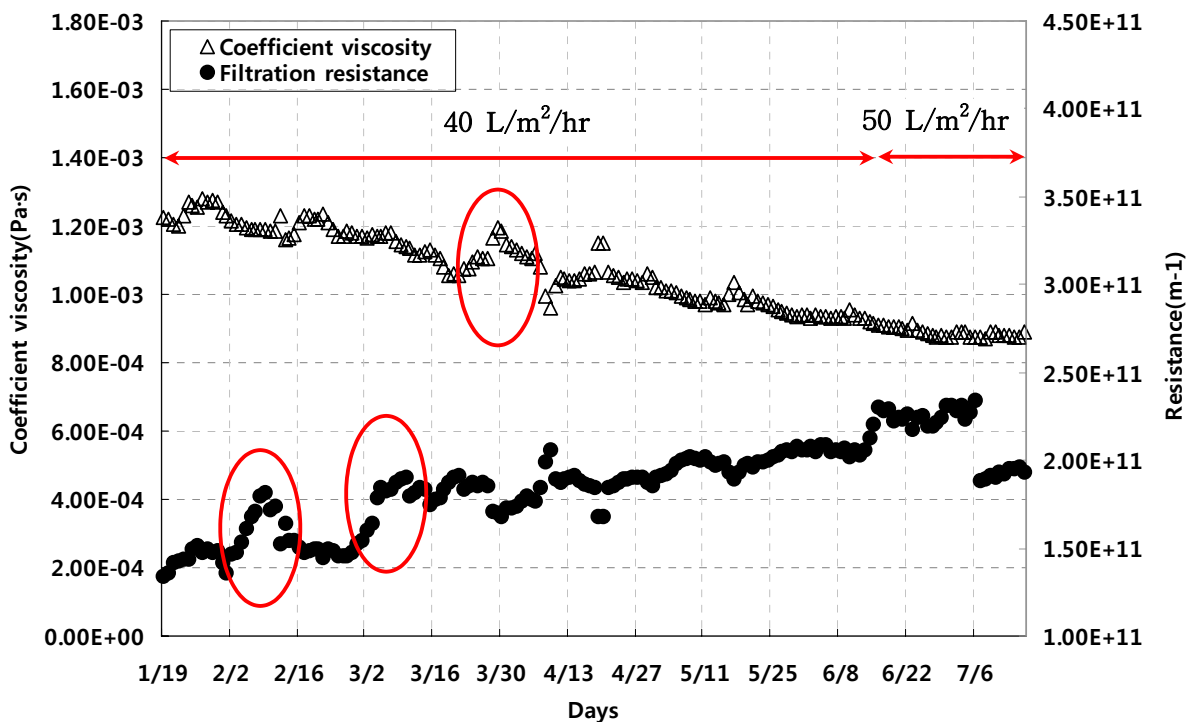


Fig. 9. Filtration resistance and coefficient viscosity in operation



은 0.0065 kgf/cm<sup>2</sup>·day로 큰 차이를 보이지 않았다. 오히려 미생물의 활성도가 상대적으로 낮은 동절기의 증가율이 더 작은 값을 나타내었으며 이는 주기적으로 주입하는 응집제(alum)와 투과성이 우수한 PTFE의 분리막 재료의 효과로 보여진다. 또한 약 한 달간 단기적으로 플럭스를 50 L/m<sup>2</sup>/hr로 증가하여 운전하였으며 비교적 안정적인 TMP를 유지하였다. 이는 수온이 높으며 미생물의 활성도가 높은 하절기에 이루어진 것으로 이를 통해 50 L/m<sup>2</sup>/hr 운전이 가능하다고 판단하기에는 어려움이 있지만 비상시에는 운전이 가능할 것으로 생각된다.

### 3.5 온도에 따른 점성변화와 여과저항을 통한 운전 특성 평가

플럭스는 식-(1)과 같이 막간차압과는 비례하고 온도에 따라 변하는 물의 점성 및 여과저항과 반비례한다. 일반적으로 하수처리장의 MBR 운전은 하루 처리해야 할 양이 정해져있기 때문에 정유량 제어를 한다. 분리막을 이용한 MBR 공정의 경우 운전기간이 증가할수록 여과저항의 값이 커지게 되며 유량을 일정하게 유지하기 위해 막간차압이 증가하게 되고 이를 통해 막의 오염정도를 간접적으로 판단할 수 있다. 이때 막간차압의 증가는 온도가 낮아져 물의 점성계수가 커지게 되어 발생하는 경우와 미생물의 활성도나 운전조건(운전기간, 원활한 폭기, 원수의 특성 등)에 의해 여과저항이 증가하게 되는 두 가지 경우가 있다. 물론 Fig. 8과 같이 보정 TMP를 이용할 경우 온도에 의한 영향을 무시할 수 있지만 어느 정도의 영향을 끼쳤는지 알 수 없으며 플럭스가 다를 경우 판단하기 어렵다. 따라서 Fig. 9와 같이 운전기간에 따른 점성계수와 여과저항의 변화를 비교하면 운전의 특성을 파악할 수 있다. 전체적으로 온도에 따른 점성계수의 감소율과 운전기간에 따른 여과저항의 증가율이 비슷한 값을 나타내고 있으며 이 때문에 실 TMP의 경우 3월에서 6월 사이에 거의 변화를 보이지 않았다. 여과저항의 경우 크게 두 번 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 첫 번째의 경우 원수유입수의 부유고형물의 양이 약 1.5~2 배 증가하여 유입되었으며 단기적으로 분리막 표면에 가역적 막오염에 영향을 준 것으로 보인다. 이후 여과저항 값은 안정되었지만 3월 초에 다시 한 번 증가한 후 회복되지 않았다. 이 경우 기본 수질조사 항목으로는 원인을 파악하기 어려웠으며 미생물의 상태변화인 것으로 추정할 수만 있었다. 4월 초에는 단기적으로 수온에 의한 점성계수가 증가하고 여과저항이 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이론적으로 식-(1)과 같이 점성계수와 여과저항을 분리하여 평가할 수 있지만 실질적인 운전의 경우 TMP의 증가는 복합적인 요인으로 인하여 발생하는 것으로 완전한 분리 설명이

어렵다. 50 L/m<sup>2</sup>/hr 운전의 경우 이론적으로 플럭스의 양이 1.25배 증가할 경우 여과저항의 값도 1.25배 증가하는 것이 맞으나 실제적으로는 1.125배 증가하였다. 이런 관점에서 보면 50 L/m<sup>2</sup>/hr 에서의 운전이 40 L/m<sup>2</sup>/hr 에서의 운전에 비해 효율적인 것으로 판단할 수 있다. 하지만 실운전에 있어서는 윤 등(1999)의 논문에서와 같이 플럭스 따른 막오염속도의 증가는 기하급수적이기 때문에 현실적으로는 어려움이 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R} \text{ ----- 식-(1)}$$

- J = 플럭스 (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> · hr)
- ΔP = 막간차압 (Pa)
- μ = 점성계수 (Pa · s)
- R = 여과저항 (m<sup>-1</sup>)

### 3.6 NaOH 주입에 의한 영향

본 공정에서는 질소제거를 위한 질산화 반응이 일어날 때와 응집제를 이용한 화학적 인제거시에 수소이온이 발생하게 되며 이로 인해 질산화 미생물의 활성도에 영향을 미치게 된다. 수소이온과 질소제거 미생물과의 관계는 많은 연구가 이루어 졌으며 Shammass(1986) 등은 질산화균의 적정 pH 범위는 7.5~9.0 이라고 연구되었으며 Meyerhof(1917)는 Nitrosomonas는 8.5~8.8, Nitribactor는 8.3~9.3 정도인 것으로 보고하였다. 물론 높은 농도의 활성슬러지를 이용한 MBR 공정의 경우 이러한 조건을 만족하기 위해서는 많은 제약이 있다. 따라서 본 연구에서는 pH에 의한 질소제거의 영향을 최소화하기 위해 하루 1회 분리막 내부에 저농도의 NaOH를 주입하고 일정 시간 정치함으로써 호기조내 pH 조절을 하였다. NaOH는 일반적인 막세정제로 사용되는 약품으로 분리막의 내부에서 외부로 확산되면서 막오염 제어의 역할도 하지만 자세한 자료 및 평가는 추후하도록 하겠다. Fig. 10은 운전기간 중 약 3일간의 pH 변화를 나타낸 그래프도 약 1시간동안의 NaOH주입을 통하여 pH는 7.2~7.3 까지 올랐으며 이후 다시 운전하면서 다음 주입 때까지 6.7 까지 낮아졌다. 분리막 내 NaOH 주입시 폭기를 하지 않을 경우 분리막 주변의 경우 높은 pH로 인하여 미생물에 영향을 줄 가능성이 있지만 본 연구에서는 이를 최소화하기위해 계속적으로 폭기를 하였고 반응조내 국부적으로라도 높은 pH를 나타내는 곳은 없었다.

### 3.7 수질 평가

운전기간 중 처리수의 BOD<sub>5</sub>는 0.1~1.8 mg/L 이며 COD<sub>Mm</sub>은 6.2~10.2 mg/L로 유기물에 대한 처리는 안정적

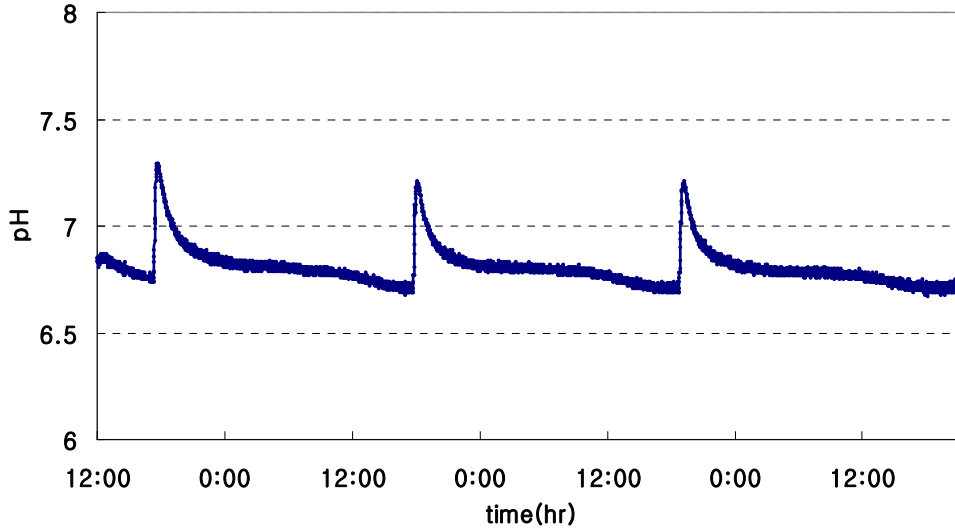
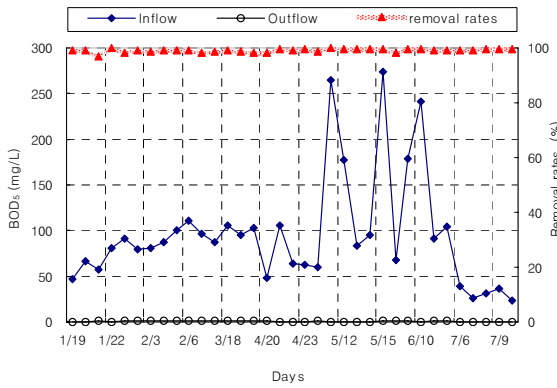
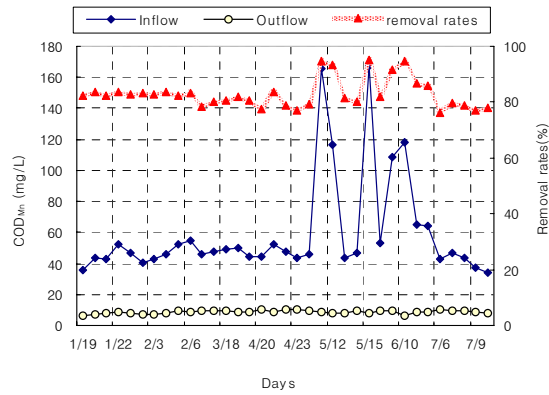


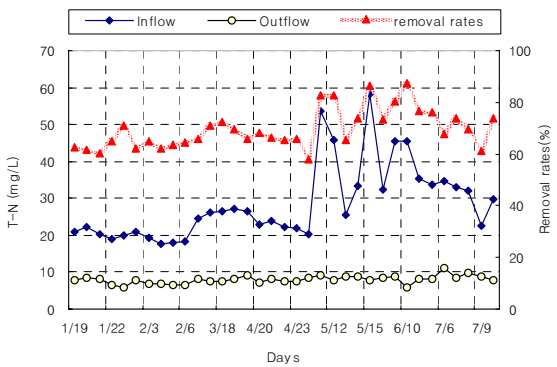
Fig. 10. pH variation after adding NaOH solution



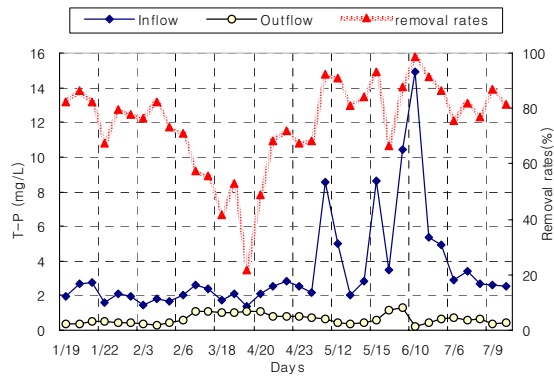
(a) BOD<sub>5</sub>



(b) COD<sub>Mn</sub>



(c) T-N



(d) T-P

Fig. 11. inflow / outflow concentration and removal rates

으로 이루어졌다. 특히, BOD<sub>5</sub>의 동절기 평균 처리효율은 98.86%, 춘하절기 평균 처리효율은 99.18%의 비슷한 값을 보였으며 이는 일반 MBR 슬러지에 비해 높은 활성슬러지의 농도와 분리막에 의한 안정적 고액분리를 통해 가능한 것을 판단된다. T-N의 경우 평균 70%의 처리효율을 보였으며 춘하절기에 비해 동절기에 다소 낮은 효율을 보였다. 질소제거의 경우 기본적으로 C/N가 낮은 원수의 특성과 1차 침전지 상등수를 원수로 사용함으로 인해 질소제거의 경우 높은 효율을 보이기에 어려움이 있었다. 이와 함께 동절기 미생물의 활성도와 함께 효율이 저하된 것으로 생각된다. T-P는 생물학적 처리보다는 응집제를 통한 화학처리가 주를 이루고 있어 계절에 상관없이 평균적으로 0.7 mg/L로 안정적인 처리수질을 유지하였다.

#### 4. 결론

우수한 성능에도 불구하고 아직 재질의 특성상 널리 상용화되고 있지 않는 PTFE 재질의 평막을 이용한 MBR 공정에 대해 막오염 제어 및 OH<sup>-</sup>이온 공급을 위한 NaOH 주입과 인을 제거하기 위해 응집제(alum)를 적용한 pilot-scale 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

평막의 단점인 집적도를 높이기 위해서 적층형태로 이루어진 cassette 단위의 분리막에서 여과 및 공폭기시 상부와 하부의 압력의 변화를 확인한 결과 균일한 여과가 이루어진 것으로 확인되었다. 또한 단위 block의 분리막의 경우 막오염 fraction을 통해 내측과 외측 중간층에서 균일한 여과가 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 불균일한 여과에 의해 발생하는 막오염의 가속화는 없을 것으로 판단되며 실공정 적용시 PTFE 평막의 집적도 향상을 위한 가이드라인을 제시 할 수 있을 것이다.

응집제(alum)주입을 통한 인제거의 경우 효과적으로 이루어 졌다. 하지만 초기 주입량에 따른 처리효율을 확인하는 과정에서 과도한 응집제(alum)의 주입은 막오염을 유발하였으며 이는 반응조내 활성슬러지와 유기물과 결합하여 케익 형성에 영향을 미쳤으며 분리막 표면 또는 공극 내 흡착하여 막오염을 일으켰다. 하지만 이후 응집제의 주입량을 고정한 후 운전기간 중 TMP와 처리수질은 계절과 상관없이 안정적으로 유지되었다. 응집제의 주입농도는 4.3 mg/L 이상의 경우 처리수의 인농도를 1 mg/L 이하로 낮출 수 있었으며 이때 평균 Al/T-P 몰비는 약 1.3 이었다. 최근 하수방류수 인농도 규제 강화로 인하여 다양한 방법들이 제시되고 있으며 MBR의 경우 응집제의 과량주입에 대한 이야기도 언급되고 있다. 하지만 외국의 선행연구와 같이 본 연구에서도 반응조내 과도한 응집제의 주입은 막오염을 유발

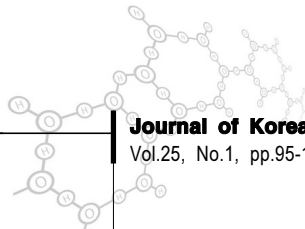
할 수 있으며 장기적으로 봤을 때 인제거에 있어 효과적인 방법이라고 볼수 없다.

40 L/m<sup>2</sup>/hr 운전에서 동절기 40일 동안 보정 TMP의 평균 증가율은 0.0055 kgf/cm<sup>2</sup>·day이며 3월부터 6월까지 약 100일 동안은 0.0065 kgf/cm<sup>2</sup>·day로 비교적 높은 플럭스에서 운전하였지만 수온에 의한 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 50 L/m<sup>2</sup>/hr 운전에서 여과저항은 2.31×10<sup>11</sup> m<sup>-1</sup> 이고 플럭스 증가전의 여과저항은 2.06×10<sup>11</sup> m<sup>-1</sup> 으로 플럭스 대비 여과저항의 값은 40 L/m<sup>2</sup>/hr로 운전했을 때보다 낮은 값을 나타냈다. 이를 통해 단기적이지만 50 L/m<sup>2</sup>/hr에서 더 좋은 효율을 보였다고 판단할 수 있다.

호기조내 pH 감소에 의한 질산화 미생물의 활성도 저감을 막기 위해 주입된 NaOH 용액의 경우 호기조내 pH 변화를 통하여 그 효과를 확인하였다. 또한 주입 직후에도 안정적인 TMP를 유지하는 것과 우수한 처리수질을 통해 약품에 의한 미생물의 영향은 적은 것으로 판단된다. 미생물은 약품에 의하여 성장속도에 영향을 받고 이는 잉여 슬러지와 직접적인 관계가 있지만 미생물이 분비하는 체외고분자 물질 또는 용혈로 인한 막오염이 문제가 될 수 있다. 아직까지 MBR에서 반응조내 약품농도에 따른 운전의 영향에 대한 평가가 보고된 바 없으며 이는 막오염에 영향을 미치는 요소가 다양하게 존재하기 때문에 실험에 어려움이 있기 때문인 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- 김관엽, 김지훈, 이용수, 박재홍, 김형수, (2007) 침지형 MBR 공정에 적용한 PTFE 분리막의 성능 및 주기적인 화학역세에 의한 고평력스 운전성 평가, *한국막학회, 추계추계학술발표회 논문집*, pp. 295-299.
- 윤성훈, 김형수, (1999) 침적형 막분리 공장에서 플럭스에 따른 막오염 속도, *대한환경공학학회지*, **21**(9) pp. 1707-1716.
- 최재훈, 김형수 (2008). "침지형 막 분리 활성슬러지법에서 막의 재질 및 구조가 파울링에 미치는 영향." *대한환경공학학회지* **30**(1): 31-36.
- 한승우, 강임석, 응집공정을 이용한 하수처리수 중의 인 제거 Mechanism, *대한환경공학학회지*, **32**(8), pp. 774-779.
- A.L. Lim, R. Bai, (2003) Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *Journal of Membrane Science* **216**, pp. 279-290.
- Bai, R. and H. F. Leow, (2002) Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of system operation parameters, *Separation and Purification Technology*, **29**(2), pp.189-198.



- B.Q. Liao, D.M. Bagley, H.E. Kraemer, G.G. Leppard, S.N. Liss, (2004) A review of biofouling and its control in membrane separation bioreactors, *Water Environ. Res.*, **76**, pp. 425-436.
- Chang, S. and A. G. Fane, (2001) The effect of fibre diameter on filtration and flux distribution – relevance to submerged hollow fibre modules, *Journal of Membrane Science* **184**(2): 221-231.
- Evenblij, H., S. Geilvoet, et al., (2005). "Filtration characterisation for assessing MBR performance: three cases compared." *Desalination* **178**(1-3): 115-124.
- Fonseca, A. D., Daigger, G. T., Johnson, N. A., Lynch, D., Canham, B. A., Rumke, M., Broderick, T. A., (2009) Greenfield Start-Up of the Broad Run Water Reclamation Facility. Proceedings of the 82nd Annual Water Environment Federation Technical Exposition and Conference [CD-ROM], Orlando, Florida, Oct. 10-14; Water Environment Federation: Alexandria, Virginia
- Geng Z., E.R. Hall E.R. and Berube P.R., (2007) Membrane fouling mechanisms of a membrane enhanced biological phosphorus removal process, *Journal of Membrane Science* **296**(1-2), pp. 93-101.
- Holbrook, R. D., Higgins, M. J., Murthy, S. N., Fonseca, A. D., Fleischer, E. J., Daigger, G. T., Grizzard, T. J., Love, N. G., Novak, J. T., (2004) Effect of Alum Addition on the Performance of Submerged Membranes for Wastewater Treatment. *Water Environ. Res.*, **76**, pp. 2699-2702.
- Judd, S., (2006) *The MBR book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*, Elsevier.
- Le-Clech, P., V. Chen, et al., (2006) Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *Journal of Membrane Science*, **284**(1-2), pp. 17-53.
- Meyerhof, O., (1917) Untersuchungen Über Den Atmungsvorgang Nitri fizierenden Bakterien, *Pflugers Arch. Ges. Physiol.*, pp. 166,240 .
- Nagaoka H, Ueda S and Miya A., (1996) Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process. *Water Sci. Technol*, **34**, pp. 165-172.
- N.F Gray, (1989) *Biology of Wastewater Treatment*, Oxford University Press, New York, pp. 374-396
- Shammas, N. K., (1986). Interactions of Temperature, pH, and Biomass on the Nitrification Process *Journal (Water Pollution Control Federation)* **58**(1), pp. 52-59.
- Smith, P. J., S. Vigneswaran, et al., (2005) Design of a generic control system for optimising back flush durations in a submerged membrane hybrid reactor, *Journal of Membrane Science*, **255**(1-2), pp. 99-106.
- Yigit, N. O., G. Civelekoglu, et al., (2009) Effects of various backwash scenarios on membrane fouling in a membrane bioreactor, *Desalination*, **237**(1-3), pp. 346-356. **removal rates**