

## 침지식 MBR을 이용한 유입수의 COD fraction에 따른 막오염 특성 연구

### A Study on Membrane Fouling by COD fraction of Influent in Submerged MBR

이상정<sup>1</sup> · 주재영<sup>2</sup> · 배윤선<sup>2</sup> · 정인호<sup>2</sup> · 이해군<sup>1</sup> · 정창화<sup>1</sup> · 박철휘<sup>2\*</sup>

Li sang-jeong<sup>1</sup> · Joo jae-young<sup>2</sup> · Bae yoon-sun<sup>2</sup> · Jung in-ho<sup>2</sup> · Lee Hae-goon<sup>1</sup> · Jeong Chang-hwa<sup>1</sup> · Park chul-hwi<sup>2\*</sup>

1 (주)태성종합기술, 2 서울시립대학교

(2011년 6월 25일 접수 ; 2011년 6월 20일 수정 ; 2011년 10월 7일 채택)

#### Abstract

Submerged membrane bio-reactor (SMBR) has several advantages such as high MLSS, long SRT, and low F/M ratio at wastewater treatment. So, this has widely applied over the world and many studies have been conducted. However, membrane fouling remains an inevitable problem. This study was investigated using bench-scale SMBR with three poeration modes. Raw waters were prepared by addition of starch, acetic and fibric acid to recovery water of zeolite. The efficiency of nitrification and COD were very stable as about 95% and 80%, respectively. And critical flux was 128.8L/m<sup>2</sup>/hr. The result of biodegradability test was following values at the each mode : S<sub>s</sub>+X<sub>s</sub>/C<sub>T</sub>=81.7%, 35.1% and 45.3%, X<sub>i</sub>+S<sub>i</sub>/C<sub>T</sub>=18.3%, 64.9% and 54.7%. When particulate matters such as X<sub>i</sub> and X<sub>s</sub> in influent are increased, membrane fouling will take place more and more. A relative ratio of filtration resistance to the fouling occurred by the cake layer was increased when increased the portion of X<sub>i</sub> and polysaccharide. It was thought that the formation of cake layer was promoted due to bond between X<sub>i</sub> and vicid material s generated from the polysaccharide.

**Key words** MBR, fouling, filtration resistance, biodegradability

**주제어 :**

#### 1. 서 론

인간의 사회, 경제 활동으로 발생하는 부산물인 하·폐수는 이미 방류하천의 자정작용의 한계를 넘어 심각한 수준의 오염을 유발한다. 이러한 현실에 대응하기 위해서는 배출되는 하·폐수의 고도처리를 이용한 새로운 수자원의 확보를 위한 재이용이 필요하다.

기존의 하수고도처리 기술은 생물학적 영양물질제거공정(BNR) 위주로 발전되었고, 막결합 생물반응기(Membrane

Bio-Reactor)는 막을 이용한 체거름기작(sieving mechanism)을 이용하여 공정의 후단에 설치되어 많이 사용되어 졌다. 이러한 맥락에서 MBR의 도입은 수자원 고갈에서 나오는 물 문제를 해결할 수 있는 방안으로 대두되고 있으며, 하·폐수의 생물학적 처리에 분리막을 응용하는 연구가 많이 수행되고 있다.

MBR공정은 기존의 재래식 생물학적 공정의 침전을 통한 고액분리 방식을 분리막으로 대체한 방식으로 막의 공경(pore size) 이상의 물질들은 물리적 특성으로 인하여 계

\* Corresponding author Tel:+82-, Fax:+82, E-mail: @()

(system)외로 빠져나가지 못하고, 반응조 내에 머무르게 된다(Nagaoka,1996). 이는 미생물 상태의 변화에 따른 침강성의 저하 등 기존의 공정이 갖고 있는 문제점을 크게 보완한 것으로서 계외로 빠져나가지 못한 유기물 및 미생물들은 다시 반응조 안에 머무르게 되며, 반응조내 높은 미생물 농도를 유지시킴으로써 처리효율의 향상을 도모하고 있다. 그러나 과도한 미생물의 반응조 내 축적은 오히려 미생물의 활성을 저해하고, 막 오염의 원인이 되는 물질의 축적을 가중시킴으로써 유기물의 분해와 분리막의 역할에 영향을 미치고 있다. 또한 운전기간이 증가할수록 분리막 표면에 미생물에 의한 막오염이 일어나므로 플럭스가 크게 감소하여 이 시스템의 경제성과 효율성을 떨어뜨리고, 화학약품에 의한 세척은 2차 오염물질을 유발하는 문제점이 뒤따른다. 막 오염을 해결하기 위한 방법은 다양한 측면에서 연구되고 있으나 대부분의 연구들이 물리적 처리조건을 변화시킴으로써 플럭스 개선에만 집중되어 상대적으로 생물 반응기내의 미생물 특성을 분석하고 막오염을 이해하는 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 침지식 막을 이용하여 막오염이 원수의 COD의 성분이 막오염에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 유입수의 성상분석

유입수 성상분석방법으로 물리학적 방법(Mamais, D., Jenkins, D. and Pitt, P., 1993)과 생물학적 방법(Henze, M., Gujer, W., Mino, T. and van Loosdrecht, M., 2000)이 있으며 이 중 본 연구에서는 미생물의 호흡률을 이용한 생물학적 방법을 이용하였다.

#### 2.1.1. 회분식 실험( $Y_H$ )

$Y_H$ 는 반응기에 유입되는 폐수를 입자상 COD를 제거하기 위하여 GF/C여지로 여과한 여액 일정량과 질산화 억제제인 allythiourea(ATU)를 20mg/L 주입한 후 약 5분간 혼합하여 회분식 반응조에 교반, 폭기 시켰다. 분석에 사용된 슬러지는 증류수로 3~4회 세척 후 2시간 포기상태로 두어 잔류된 유기물이 완전히 제거되도록 하고, 준비된 여액과 슬러지는 10:1의 비율로 혼합하였다. 실험은 온도 20°C 내외를 유지하였으며, 30분 간격으로 8시간동안 분석하여 시간에 따라 소모된 TCOD와 생성된 BCOD(biomass COD)농도를 측정하였다. SCOD(Soluble COD)농도를 이용하여 생산계수  $Y_H$ 는 식(3.1)과 같이 산출한다.  $S_1$ 는 유입되는 폐수와 전처리한 슬러지를 F/M ratio를 맞추어 교반, 포기 시키면서 약 24시간동안 시료를 채취하여 SCOD를

측정한다. 여기서  $S_1$ 는 반응 후 일정하게 유지되는 SCOD농도로 보았다.

$$Y_H = \frac{\Delta \text{Biomass COD}}{\Delta \text{Soluble COD}}$$

#### 2.1.2. 호흡률 실험(Respirometric test)

산소소모율 측정장치인 Respirometer(EZ-Oxyro)를 이용하여 미생물에 의해 소모되는 산소의 양을 측정하였다. 밀폐된 500mL 유리병의 미생물 반응용기와 반응용기의 온도를 일정하기 유지하기 위해 water bath, 소비되는 용존산소를 간헐적으로 공급해주는 산소공급장치, 측정된 데이터 처리와 저장을 위한 컴퓨터로 구성된다. 여기서 발생된 이산화탄소는 밀폐된 미생물 반응용기 상부에 이를 잡아주는 트랩이 있어 제거되며, 마그네슘에 의해 반응용기를 교반시켜주며 반응조의 온도는 25°C로 유지한다. 생분해능을 파악하기 위하여 대상폐수에 순응된 반응조 내의 슬러지를 증류수로 3~4회 세척 후 2시간 포기상태로 두어 잔류된 유기물이 완전히 제거되도록 하고, F/M ratio를 맞추어 밀폐된 500mL 반응용기에 넣고 질산화에 의한 효과를 억제하기 위해 allythiourea(ATU)를 20mg/L 주입하였다. 이때 폐수 내 유기물을 이용한 미생물의 호흡률을 측정하기 위해서 여과한 시료만의 호흡률과 미생물만의 호흡률을 동시에 측정한다.

### 2.2. EPS 분석

EPS의 분석은 다당류와 단백질로 나누어 다당류는 glucose를 표준물질로 Phenol-Sulfuric acid Assay(Dubois et al., 1956)방법으로, 380nm에서 흡광도를 이용하였으며, 단백질은 Smith et. al, (1985)이 제시한 방법을 이용한 Bicinchoninic acid Protein Assay Kit(Sigma, USA)를 사용하였다. 단백질 함량의 측정은 Microplate reader Quant(Bio-TEK Inst)으로 96 well plate에 단백질 반응시약과 시료를 잘 섞은 후 37°C, 30분간 반응시킨 뒤 562nm에서 측정하여 단백질의 양으로 분석하였다.

### 2.3. 막 저항 측정

MBR에서는 운전기간이 길어지면 flux는 점차 감소하게 되는데 유출유량이 유입유량보다 낮아지게 되면 운전을 정지하였다. 또한 일정한 초기 flux로 운전기간이 길어지면 TMP가 점차 증가하여 막에 장착된 압력게이지를 통해 확인한 약 99.6kg/cm<sup>2</sup> 이상이 되면 flux도 감소하게 되어 이때를 막사용의 한계점으로 보고 MBR 운전을 정지하였다. 막저항의 증가로 운전을 종료한 후 막 투과성능에 영향

을 미치는 각 여과저항의 분포를 알아보기 위하여 막을 회수하고, 세정단계마다 flux를 측정하였다.

$$J_c = \frac{\Delta P}{\mu R_t} = \frac{\Delta P}{\mu(R_c + R_g + R_{EPS} + R_{fc} + R_m)}$$

$$R_t = R_c + R_g + R_{EPS} + R_{fc} + R_m$$

- $J_c = Flux(L/m^2h)$
- $\Delta P = Trans\ membrane\ perssure(KPa)$
- $\mu = viscosity\ of\ solution(Pa \cdot S)$
- $R_t = Total\ resistance$
- $R_c = Resistance\ by\ cake\ layer$
- $R_g = Resistance\ by\ gel$
- $R_{EPS} = Resistance\ by\ EPS$
- $R_{fc} = Resistance\ by\ other\ things\ such\ as\ cation$

$$R_t = R_c + R_g + R_{EPS} + R_{fc} + R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_c}$$

- $J_c = Flux\ about\ total\ resistance(L/m^2h)$
- $J_g = Measured\ flux\ after\ cake\ layer\ removed$
- $J_{EPS} = Measured\ flux\ after\ gel\ layer\ removed$
- $J_{fc} = Measured\ flux\ after\ EPS\ removed$
- $J_m = Measured\ flux\ after\ wash$

막 자체 저항  $R_m$ 은 사용전 초순수를 여과시킬 때 막에 의해 발생하는 저항값을 의미하지만, 본 연구에서는 NaOCl에 의한 화학세정에 의해서도 완전히 회복되지 않은 저항값을 포함하였다.

## 2.4. 운전장치 및 조건

### 2.4.1. 운전장치

반응조는 8.7(± 0.5)L 직사각형 형태의 아크릴 재질로, 막모듈을 포기조 반응조 내에 침지하였다. 연구에 사용된 막은 유효공경 0.4µm의 평막형 분리막으로 자세한 사양을 Table 1에 나타내었다. 분리막 모듈은 직사각형의 아크릴

반응조에 수직으로 설치하였으며, 2조를 병렬 연결하여 반응기 하단부에 설치한 3개의 산기관은 질산화에 필요한 산소의 공급과 분리막의 표면에 부착하는 슬러지를 배제하여 막의 오염을 최소화할 수 있도록 하였다. 또한 DO농도는 수온에 따라 평균 4~6mg/L를 유지하였으며, 포기에 필요한 공기량은 20L/min으로 조절하였다. 유입수의 주입과 유출수의 배출을 위하여 peristaltic pump를 이용하였다. 또한 막오염의 변화를 알아보기 위해 반응조 상당부에 압력계를 장착했다. Fig. 1은 반응조 모식도와 연구에 사용된 막모듈을 나타내고 있다.

### 2.4.2. 유입수 성상

유입폐수의 성상 변화에 따른 막오염 현상을 파악하기 위하여 제올라이트 재생폐액에 starch, acetic acid와 fibric acid를 추가하였다. Table 2는 실험수의 성상을 나타내고 있다.

### 2.4.3. 운전조건

유입폐수의 성상 변화에 따른 막오염 현상을 파악하기 위하여 제올라이트 재생폐액에 starch, acetic acid와 fibric acid를 추가하였다. Table 3은 실험조건을 나타내고 있다.

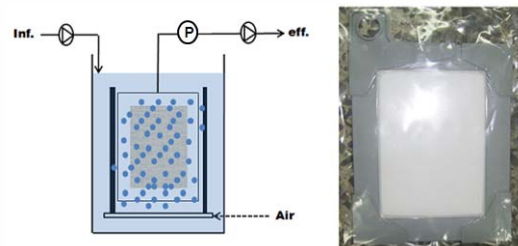


Fig. 1 Schematic of lab-scale MBR and photograph of membrane

Table 1 Specification of membrane

Parameter	Specification	
Micro Filtration	Material	Hydrophilic polymer
	Mean pore size(µm)	0.4
Plate sheet membrane	Matter	ABS
	Effective surface area(m <sup>2</sup> )	0.98
	Filtration velocity(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /day)	0.3~0.5

Table 2 Characteristics of raw wastewater

(Unit : mg/L)

	Range	Avg.(Value)
pH	7.8~9.0	8.7
Alkalinity	1,015~8,937	4,364
COD <sub>Cr</sub>	65.2~390.7	210.1
BOD	16.9~172.3	62.6
TKN	20.4~56.9	40.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	4.3~48.3	35.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	0.0~3.7	0.1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	0.0	0.0
TP	4.9~8.5	6.8
TSS	33~139	65

Table 3 Operation conditions for MBR

	Mode I		Mode II	Mode III
Inf.	raw wastewater		raw+starch	raw+acetic acid +fibric acid
HRT(hr)	Run-1	Run-2	7	7
	5	7		
SRT(day)	-		30	

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유입폐수의 특성

원수 성상의 측정을 위해서는 S<sub>s</sub>의 분해에 따른 OUR의 뚜렷한 변화가 관찰될 수 있도록 적절한 F/M ratio와 미생물 농도가 필요하다. 본 연구에서는 S<sub>s</sub>의 추정시 적절한 F/M ratio와 미생물 농도를 유지하기 위하여 다양한 F/M ratio를 조절하여, Mode I의 F/M ratio=0.3, Mode II F/M ratio=0.1, Mode III F/M ratio=0.07로 실험을 진행하여 S<sub>s</sub>(Readily biodegradable substrate), X<sub>i</sub>(Particulate inert organic matter), S<sub>i</sub>(Soluble inert organic matter), X<sub>s</sub>(Slowly biodegradable substrate)를 알아보았다. 이때 이용된 유입수의 COD<sub>Cr</sub>의 농도는 mode별 204.4mg/L, 271.9mg/L, 578.9mg/L였다. Y<sub>H</sub>는 회분식 실험을 통해 얻어진 0.62를 이용하였고, Mode I, II, III에서의 S<sub>s</sub>의 산정결과는 49.5mg/L(24.2%), 33.0mg/L(12.2%), 67.8mg/L(11.7%)로 산출되었다. 실험에서 얻은 계수들을 이용하면 X<sub>i</sub>는 Mode I에서 11.8mg/L(5.8%), Mode II에서는 136.4mg/L(50.2%), Mode III에서는 280.3mg/L(48.4%)로 나타났다. Mode II, III에서 S<sub>i</sub>가 Mode I에 비해 상대적으로 높게 나타난

것은 실험에 사용된 원수의 SS(Suspended solids)가 Mode I에 비해 Mode II, III가 3~5배 가량 높았기 때문인 것으로 사료된다.

Table 4, Fig. 4는 동역학 계수 산정 실험을 통한 유입폐수 성상을 정리하여 나타낸 것이다. 총 유입 유기물 중 미생물에 의해 분해되는 유기물(S<sub>s</sub>+X<sub>s</sub>/C<sub>T</sub>)는 Mode I에서는 약 81.7%, Mode II에서는 약 35.1%, Mode III에서는 약 45.3%로 나타났고, 미생물에 의해 빨리 분해할 수 있는 유

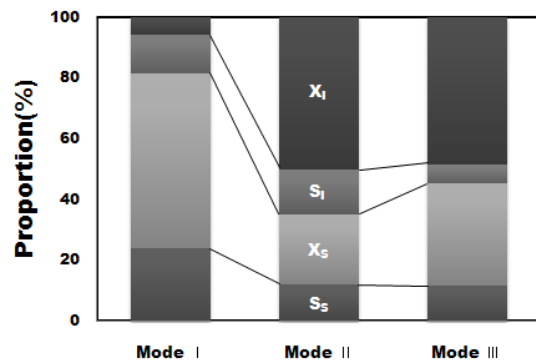


Fig. 2 Comparison of COD fraction according to modes

Table 4 COD fraction according to modes

(unit : mg/L)

	Exp.	C <sub>T</sub>	S <sub>s</sub>	X <sub>s</sub>	S <sub>i</sub>	X <sub>i</sub>
Mode I	Conc.	204.4	49.5	117.6	25.5	11.8
	Fraction(%)	100	24.2	57.5	12.5	5.8
Mode II	Conc.	271.9	33.0	62.4	40.1	136.4
	Fraction(%)	100	12.2	22.9	14.7	50.2
Mode III	Conc.	578.9	67.8	194.5	36.3	280.3
	Fraction(%)	100	11.7	33.6	6.3	48.4

기물( $S_s/S_s+X_s$ )은 Mode I에서는 29.6%, Mode II는 34.6%, Mode III에서는 25.8%로 나타났다. 또한 유입수 중에 입자성 물질( $X_i+X_s$ )는 63.3%, 73.1%, 82.0%로 나타났다.

### 3.2. 처리수질 및 성상 분석

유입수의  $TCOD_{Cr}$  농도는 운전기간 동안 65.2~453.5mg/L,  $SCOD_{Cr}$  농도의 경우 55.1mg/L~326.5mg/L로 나타났다. 유입수의  $TCOD_{Cr}$  농도 변화가 상당했지만 유출수의  $TCOD_{Cr}$  농도는 11.9~80.5mg/L를 나타내며 평균적으로 81.5%의 제거효율을 나타냈다.  $COD_{Cr}$  농도의 평균 제거율은 Run-1에서 평균 72%, Run-2에서 평균 82%의 제거율을 보이며 HRT가 짧아질수록 제거율이 떨어진다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 한정환(2004)과 차기철(2004)에 의한 HRT가 길어질수록 반응시간이 증가하여 처리효율이 좋게 나온다는 보고와 유사하였다. 또한 고농도 MLSS(약 14,000mg/L)의 운전으로 인하여 미생물의 내생호흡에 의한 biomass residue의 생성(Laspidou, 2002)으로 유출수의 유기물은 난분해성 물질로 판단된다. 유입수의 SS농도는 33~159mg/L, 유출수의 SS농도는 0.3~13.2mg/L를 나타내며, 약 96% 이상의 높은 제거율을 보였다. 운전기간이 길어짐에 따라 MLVSS/MLSS는 0.57에서 0.42로 감소하지만 약 0.45로 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 이는 긴 SRT 유지에 의한 난분해성 고형물질의 축적으로 기인한 것으로 사료된다. MBR 공정의 장점 가운데 하나는 성장률이 낮은 질산화 미생물이 고농도로 농축되어, 질산화 효율을 증가시키고 충격 부하나 저온에서도 질산화가 잘 일어난다는 것이다. 유입수의 TKN 농도는 20.8~56.9mg/L를 보이고 있으나, 평균 95.5%의 제거율을 보이며 유출수는 약 1.9mg/L의 매우 낮은 농도로 측정되었다. Run-1에서의 TKN 제거율은 약 88%, Run-2에서는 약 97% 질산화로 HRT가 짧을수록 질산화율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

MBR 공정에서 인의 제거율은 11.9~75%로 보고되었다(Ueda et al., 1999). MBR의 가장 큰 문제점 중의 하나는 고농도의 MLSS를 유지하기 위해 SRT를 길게 운전해야 한다는 것이다. 하지만 긴 SRT의 운전 뿐 아니라 본 MBR 반응조는 폭기조를 대상으로 하였기 때문에 인 제거율은 매우 낮은 것으로 나타났다. Run-1에서는 TP 농도는 유입수 평균 6.5mg/L, 유출수 평균 6.4mg/L로 인의 제거율은 거의 보이지 않았다. Run-2, 즉 SRT 30일에서는 유입수 평균 6.5mg/L에서 유출수 5.7mg/L로 평균 12.4%의 제거율을 보였다. Fig. 3은 유입, 유출수의 농도를 나타내고 있다.

### 3.3. 막오염

#### 3.3.1. 임계플럭스(Critical flux)

막표면에 입자가 침적으로 인한 cake층의 형성정도는 투과항력(permeation drag)에 의한 막표면에서의 입자의 침강속도와 막모듈 내에서의 유체역학 및 입자사이의 물리화학적 상호작용에 의한 입자의 부상속도에 좌우된다. 임계플럭스의 측정과 막오염을 평가하기 위해서 flux-step method(P. Le-Clech et al. 2003)을 이용하여 15분, 60분 간격으로 플럭스를 증가시켜가면서 TMP의 변화를 측정하였다. Fig. 4는 flux-step method를 통한 임계플럭스를 나타내고 있다. 15분, 60분 간격으로 반복하여 플럭스를 증가시켰을 때 TMP가 급격하게 증가하는 부분, 약 75분 이후 flux는 120~137L/m<sup>2</sup>/hr로 그 평균값은 128.5L/m<sup>2</sup>/hr, 60분 간격에서는 약 360분 이후 TMP가 급속하게 증가하는데 그때의 flux는 120~129L/m<sup>2</sup>/hr로 평균값은 124.5L/m<sup>2</sup>/hr로 나타나 각각을 막오염이 발생(R. W. Field, 1995; Madaeni, S 1999)하는 임계플럭스로 산정하였고, 이 값들 이하에서는 장기간의 운전이 가능하다.

#### 3.3.2. 여과저항

Mode I, II, III의 운전을 마치고 난 후 분리막의 회수하여 물세정으로 cake층을, 스펀지 세정으로 gel층을, 0.1 N

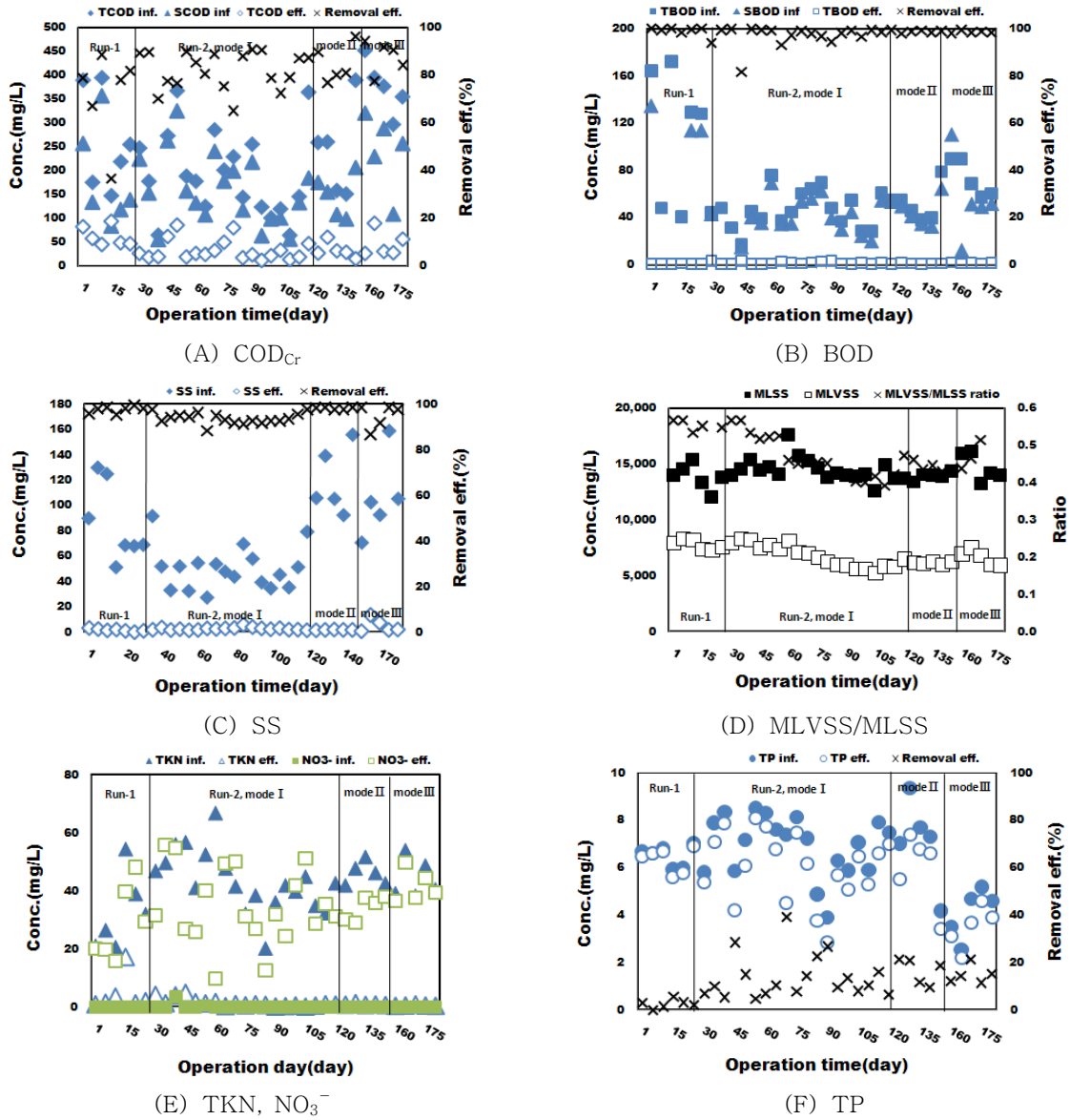


Fig. 3 Concentration variation of influent and effluent during the operation periods

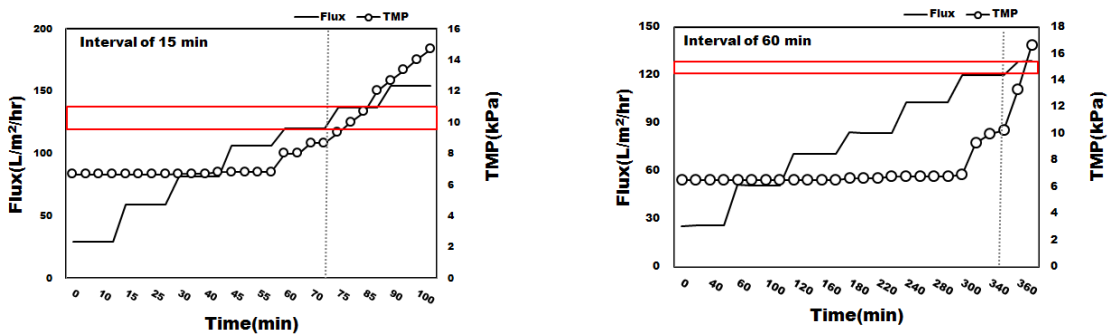


Fig. 4 Change of TMP under flux-step increase

NaOCl의 약품세정으로 막의 공경에 막혀있는 기타 무리오염물질을 제거한 후 여과 저항식을 이용하여 막의 저항 측정방법에 따라 flux를 측정하여 각 단계의 여과저항비를 검토하였다.

Fig. 6에서는 Mode I, II, III에서의 운전을 마친 후 flux를 측정하고 여과저항 비를 나타내고 있다. Mode I, II, III 모두 cake층에 의한 R<sub>c</sub>가 40.3%, 54.1%, 49.4%로 여과저항에 가장 큰 비중을 나타내고 있고, Cake층과 gel층에 의한 막공경 폐색으로 인한 막오염 발생은 약 70%를 차지하였다. 미생물을 여과할 때 생성되는 cake층은 미생물 세포 자체와 이를 둘러싸고 있는 EPS에 의해 형성하는데 EPS가 cake 층 내에서 미생물 세포와 matrix를 형성하기 때문에 여과액이 분리막 표면을 통과하는 것을 방해한다. 하지만 본 연구에서의 EPS의 영향은 다른 영향인자들에 비해 작았다. Cake층에 의한 R<sub>c</sub>는 가역적인 저항으로 물리적인 세정을 통해 일정부분은 제거가 가능하지만 R<sub>EPS</sub>는 물리적인 세정으로 제거가 어렵기 때문에 적절한 화학세정을 통해 제어를 해야 한다. 또한 약 11.5~15.4%의 비중을 차지하는 R<sub>fc</sub>는 기타 오염물질에 의한 막오염이 발생한 것으로 본 연구에서는 유입수내 다량 포함되어 있는 고농도의 양이온에 의한 것으로 사료된다. R<sub>m</sub>은 막사용기간이 길어질수록 12.3%에서 12.8%로 미세하게 증가하는 양상을 나타냈는데, 이는 본 연구에서 사용된 원수에 포함된 다량의 화학

물질이 세정에 의해서도 100% 제거되지 않았고 세정에 의한 막 손상으로 인한 것으로 사료된다.

본 연구에서 사용된 인공원수는 실패수를 이용하였기 때문에 막오염이 발생했을 때 R<sub>fc</sub>의 오염원인 기타오염물질 즉 고농도의 양이온으로 인한 영향은 일정하였다.

Table 5와 Fig. 7은 Mode에 따른 단백질과 다당류의 변화를 나타낸 것이다. 원수에 따라 단백질은 Mode III > Mode I > Mode II, 다당류는 Mode II > Mode III > Mode I로 나타났으며 운전시 세정주기는 Mode II > Mode III > Mode I로 나타났다. 인공원수내 포함되어 있는 starch가 실패수와 혼합되었을 때 탄수화물의 일종인 다당류의 증가로 미생물 세포의 고분자 물질로 높은 점성을 형성하는 주된 성분으로 인하여 막오염이 촉진되었을 것으로 사료된다(In-Soung Chang, 1998 ; Jin W. Lee., 1997). Fig. 5와 Fig. 6을 통해 cake 층에 의한 영향이 클수록, 다당류의 비중 또한 증가하는 경향을 확인할 수 있다. Cake층은 미생물 자체와 이를 둘러싼 EPS에 의해 형성되는데 이때 EPS의 점도 상승을 유발하는 다당류에 의해 막오염에 대한 영향이 큰 것으로 사료된다.

### 3.3.3. 운전결과

Fig. 8은 운전기간동안의 플럭스와 막간차압의 변화를 나타내었다. Run-1에서의 막세정 주기가 Run-2보다 약

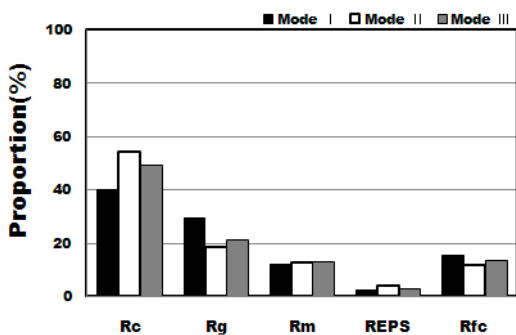


Fig. 5 Membrane fouling resistance values

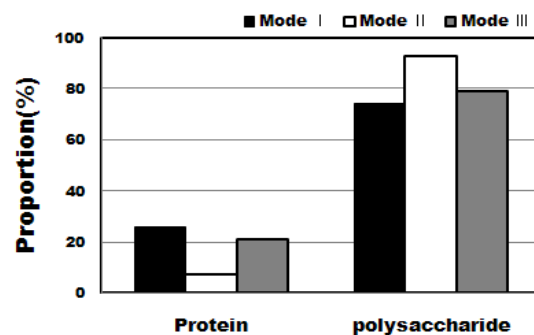


Fig. 6 Protein and polysaccharide according to modes

Table 5 Comparison of protein and polysaccharide according to modes

	Protein(mg/L)	Proportion(%)	Polysaccharide(mg/L)	Proportion(%)
Mode I	9.5	26	27.5	74
Mode II	3.1	7	42.9	93
Mode III	10.0	21	38.3	79



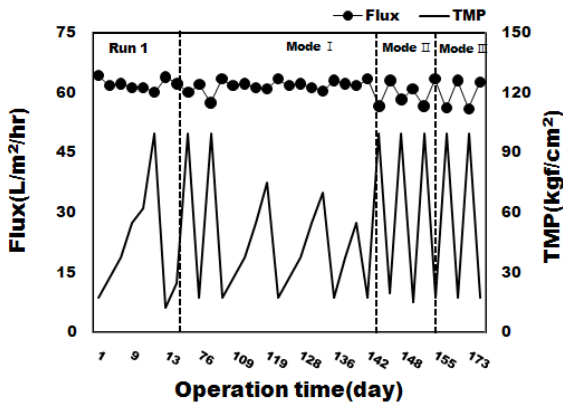


Fig. 7 The change of flux and TMP during the operation period

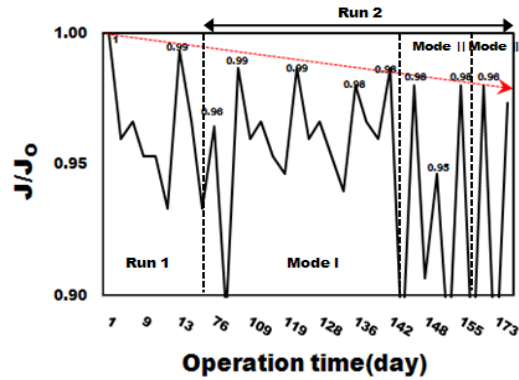


Fig. 8 Flux recovery rate during the operation period

10일정도 빨랐다. 이는 HRT가 짧아짐에 따라 오염물질이 막세공을 막음으로 막오염이 발생한 것으로 판단되어 진다. 또한 Run-2에서 운전시작 후 약 140일쯤 starch에 의한 다당류의 증가로 인해 Mode II에서 막오염이 급격히 발생하였다. 이는 HRT가 짧아질수록 단기간내 gel 층과 슬러지 층을 막표면에 빠르게 부착시켜 막투과 유속의 감소를 일으키는 것으로 판단된다. 또한 혼합액의 점성과 원수내 포함되어 있는 부유물질로 인하여 막오염이 발생한 것이라고 사료된다. 또한 임계플럭스 이하에서 운전하더라도 시간의 경과에 따른 biofouling을 완전하게 배제할 수 없으며, biomass가 변형에 의해 사멸되면서 떨어져 나오기 때문에 운전기간이 길어짐에 따라 높은 플럭스를 얻지 못했다. 세정주기는 Mode I에서는 약 30~40일, Mode II에서는 4~5일, Mode III에서는 약 9~11일로 나타났다.

Fig. 9는 운전기간에 따른 막의 침투 회복율을 나타내고 있다. 초기 flux 비율은 1로 보았을 때 운전을 거의 마친 약 175일 후에는 미세한 차이를 보이고 있으나 초기에 비해 회복율은 0.98로 떨어진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 회복율의 감소 현상은 화학적 세정을 통해서도 완벽히 막세공을 막고 있는 오염물질이 제거되지 않고, 화학세정을 통한 막의 손상으로 인해 운전기간이 길어질수록 점차적으로 감소한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통해 bench-scale의 침지형 분리막을 통하여 유입수의 성상을 분석하고, 생물학적 처리가능성을 평가하고 원수 성상에 따른 막오염 연구를 통해 도출한 결과는 다음과 같다.

- 1) 제올라이트 재생 실패수, 실패수에 starch, acetic acid와 fibric acid를 첨가한 유입수를 Mode I, II, III로 달리하여 분석한 결과 총 유입 유기물 중 미생물에 의해 분해되는 유기물( $S_S+X_S/C_T$ )은 81.7%, 35.0%, 45.3%로 나타났다. 유입 용존 유기물 중 미생물에 의해 분해되지 않는 용존 유기물( $S_I/C_S$ )은 16.2%, 22.3%, 8.1%, 미생물에 의해 빨리 분해할 수 있는 유기물( $S_C/C_S$ )은 31.5%, 18.3%, 15.0%로 나타났다.  $X_I$ ,  $X_S$ 와 같은 입자성 물질이 많을수록 막오염은 빨리 발생한다.
- 2) 막오염은 cake, gel, EPS, 기타오염물질에 의해 영향을 받는다. 약 60%이상이 cake와 gel층에 의해 영향을 받고, 또한 gel층 보다는 cake층에 의해 더 많은 영향을 받았다. 그러므로 cake와 gel층의 제어가 안정적인 플럭스를 유지하는데 중요한 것으로 판단된다. 여과저항의 비율은 유입수의  $X_I$ 와 다당류가 증가했을 때 cake층이 증가하였다. 이는 cake층의 형성은  $X_I$ 와 다당류로 부터의 점성물질사이의 결합으로 촉진되었을 것으로 사료된다. 또한  $X_S$ 와  $S_S$ 는 미생물에 의해 쉽게 분해되기 때문에 이는 gel 층 형성에 영향을 줄 것으로 사료된다.
- 3) 막오염이 발생했을 때 물리·화학적 세정을 통해 투과율을 높일 수 있으나 장기 운전할수록 회복율은 점차적으로 감소하게 된다. 이는 화학세정을 통해서도 기타 무기물질들이 완벽히 제거되지 않고, 화학세정에 의한 막손상으로 회복율이 감소한 것으로 사료된다.

원수 성상에 따른 최적 공정운영과 막오염 연구를 통해 MBR에서 막오염을 정확하게 예측하기 위해서는 막의 세정 주기나 교체주기에 의존하는 것 외에 유입수의 COD 성상에 따른 막오염의 변화를 예측하는 것이 또 하나의 중요한 Indicator로써 이용 가능 할 것으로 판단된다.



## 참고문헌

- 차기철, 유영욱, 김동진, 유익근(2004. 2) MBR공정에서 유기물 부하율의 변화에 따른 SMP와 EPS의 거동, 대한환경공학회지 논문, vol 26 pp.211-218
- 환경환.(2004) 간헐포기-MBR 공정을 이용한 영양염류 제거, 충북대학교, 석사학위논문
- Henze, M., Grady, C. P. L. Jr., Gujer, W., Marais, G. v. R. and Matsuo, T.(1987) Activated Sludge Model No. 1. *IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1. London*
- In-Soung Chang, Chung-Hak Lee, (1998) Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system the effect of physiological state of activated sludge on membrane fouling, *desalination*, **120** : 221-233
- Jin W. Lee., 1997, Production of zoogloea ramigera with glucose analogs, *Biotechnology Letters*, **19(8)** : 799-802
- Lapidou, C. S. and Rittmann, B. E.,(2002a) A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inertbiomass, *water Research*, **Vol. 36**, pp, 2711-2720
- Madaeni, S. and Anthony G. Fane, J.(1995) Calculation of limiting fluxes in the ultrafiltration of colloids and fine particulates *Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 539
- Nagaoka, H., Ueda, S., and Miya, A.,(1996) Influent of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process, *Water Sci., Technol.*, **34(9)**, 165-172
- P. Le-Clech, B. Jefferson, I. S. Chang, S. J. Judd,(2003) Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* **227** 81-93
- R. W. Field, D. Wu, J. A. Howell, and B. B. Gupta, J.(1995) Critical flux concept for microfiltration fouling *Membr. Sci.*, **100**, 259
- Ueda, Tasuki and Hata, Kenji,(1999) Domestic wastewater treatment by a submerged membrane bioreactor with gravitational filtration, *Wat. Res.*, **Vol. 34(12)**, pp.2888-2892