

축산폐수 처리를 위한 막결합형  
이상 혐기성 반응조에서 여과막 저항특성

이상민 · 정진영 · 정윤철

한국과학기술연구원 수질환경연구센터

(1999년 8월 4일 접수, 1999년 12월 17일 채택)

Fouling Characteristics in Submerged Membrane System of  
Two-Phase Anaerobic Reactor  
for Piggery Wastewater Treatment

Sang-Min Lee · Jin-Young Jung · Yun-Chul Chung

*Water Environment Research Center, KIST*

ABSTRACT

A two-phase anaerobic reactor with submerged membrane system was developed for increasing acidogen concentration and methane recovery. The membrane used was mixed esters of cellulose of 0.5  $\mu\text{m}$  pore size and 0.8  $\text{m}^2$  of effective surface area. The methanogenic reactor comprised of UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) and AF (Anaerobic Filter). COD removal efficiency was 70~80 % and the methane content in the biogas increased up to 90% for the submerged membrane system in the anaerobic reactor. As the cake resistance of membrane caused a serious problem, stainless steel prefilters (40, 53, 63  $\mu\text{m}$ ) and air backwashing methods were applied to minimize the cake resistance effectively. Among the tested prefilters, the 63  $\mu\text{m}$  prefilter showed the best performance for reduction of cake resistance and a successful long-term operation. By cleaning with alkali first and acidic solution later, the permeate flux decreased by long term operation was recovered to 89% of that with a new membrane.

---

Key Words : Two-Phase Anaerobic Reactor, Membrane, Cake Resistance, Piggery Wastewater, Fouling

## 요 약 문

본 연구는 재래식 혐기성 공법에 비해 메탄회수율과 처리효율이 우수한 막분리형 이상 혐기성 반응시스템을 개발하여 산생성 반응조의 미생물 체류시간을 증대시키고 시스템 운전효율을 향상시키기 위해 수행하였다. Pilot plant 운전에 사용된 막은 셀룰로오스 계통으로  $0.5\mu\text{m}$ 의 막 공경과  $0.8\text{ m}^2$ 의 유효 표면적을 가졌으며 메탄발효조는 UASB와 AF로 구성되어 있다. 혐기성 침지형 반응조를 운전한 결과 COD 제거율은 70~80%, 생성가스 중 메탄함율은 90%까지 향상시킬 수 있었다. Pilot plant 운전동안 막의 케이크 저항이 중요한 막오염원으로 나타남에 따라 이를 최소화하기 위해 세가지 공경 ( $40, 53, 63\mu\text{m}$ )을 가진 전처리 필터로 적용하였다. 적용된 prefilter중  $63\mu\text{m}$  전처리 필터의 경우가 가장 효과적으로 케이크 저항을 줄이고 막 유속을 증가시켜 50일 이상 장기운전을 가능케 하였다. 또한 장기 운전으로 인한 막 오염물질은 산과 알칼리 세척용액에 의해 연속적으로 세척함으로써 최초 막유속의 89%까지 회복할 수 있었다.

주제어 : 이상 혐기성 반응조, 분리막, 여과저항, 축산폐수, 막오염

## 1. 서 론

에너지부족 및 환경오염 문제를 고려할 때 유기성 폐수를 고효율 및 경제적으로 처리할 수 있는 시스템의 개발이 무엇보다도 중요하다. 특히 국내 폐수의 특성이 외국과 상이함에도 불구하고 외국에서 개발된 기술이 그대로 국내에 적용되어 많은 문제를 초래하고 있는 실정을 감안할 때, 국내 기술에 의한 고성능 메탄발효시스템의 개발이 절대적으로 필요하다.

혐기성 발효는 세 가지 종류의 미생물군에 의해 이루어진다. 고분자 유기물을 저분자 유기물로 가수분해하는 가수분해균, 유기산을 생성하는 산생성균 그리고 최종적으로 메탄을 생산하는 메탄생성균이 있다. 일반적으로 산생성균은 granulation이 잘 되지 않기 때문에 수리학적 부하에 의해 쉽게 wash out되며 메탄생성균은 외부 환경에 민감하며 특히 고부하, 온도변화, 독성물질의 유입 등에 의해 짧은 시간내에 활성을 잃게 되고, 중간 생성물인 지방산류의 축적으로 pH가 떨어지면서 발효조 내의 분해반응이 중지되어 버린다.<sup>1)</sup>

Butcher(1989)는 혐기성 소화조와 UF(Ultra-filtration)를 결합한 반응조를 이용하여 전분폐수를 처리한 결과 반응조내 고액분리 효율을 크게 높일 수 있었으며,<sup>2)</sup> UASB(Upflow Anaerobic Sludge Blanket)와 MF(Microfiltration)를 결합하여 운전

한 경우 유출수 수질과 COD 제거율이 향상되었다.<sup>3)</sup> 그러나 일반적으로 분리막 공정에서 운전 시간의 경과에 따라 투과율이 낮아지는 현상을 발견할 수 있는데 이는 분리막의 분리 성능이 저하되고 있음을 나타내는 것으로서 그 원인은 막오염 현상 때문이다. 막오염이란 막이 처리수의 어떤 성분에 의해 막히거나 코팅되는 현상으로 정의되고, 이로 인해 생산수나 flux가 감소되는 것이다. 즉, 막 주위의 미시환경이 비정상상태로 되는 것이라 할 수 있다.<sup>4)</sup> 분리막을 사용하는데 있어 가장 큰 문제점은 막오염의 증가로 인해 막유속이 감소된다는 점이다. 이러한 막유속의 감소는 막결합형 혐기성공정을 현장에 적용할 때 경제성 평가에 중요한 인자가 될 수 있으므로 특정한 폐수에 막결합형 생물반응조를 적용할 때 여러 가지 형태의 막오염에 주의를 기울여야 한다.<sup>5)</sup>

축산폐수를 혐기성 소화공정으로 처리할 때 발생하는 장애요인은 산생성 미생물의 침강성 저하로 인한 미생물 유실현상과 이로 인한 후속처리의 어려움 등이 있다. 본 연구는 침지형 막분리 시스템을 결합하여 메탄형성의 효율을 향상시키기 위한 이상 소화법의 최적 운전방법과 축산폐수를 막분리 공정에 적용할 때 발생하는 여과저항에 대한 분석 및 여과저항을 최소화 할 수 있는 방법으로 세 가지 막공정의 전처리 필터에 대한 여과특성 및 막오염 제거방법에 대해 조사하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 막결합형 이상분리 혐기성반응조

축산폐수와 같은 고농도 유기폐수 처리를 위해서 이상 혐기성 반응시스템을 적용하였으며, 산생성조의 미생물 농도를 높여 폐수내 고형물의 가수분해 및 유기산 생성을 촉진하고 후속예 메탄발효조로 유입되는 산생성조의 유출수의 고형물농도를 최소화하여 효율적인 유기산의 메탄가스화를 위해 산생성조내에 카트릿지형 정밀여과 분리막을 Fig. 1과 같이 침지시켜 운전하였다. 분리막의 재질은 에스테르(ester)를 혼합한 셀룰로오스(cellulose)계 MF(microfiltration)이며 공극은 0.5 $\mu\text{m}$ 이고 유효표면적은 0.8 $\text{m}^2$ 이다. 수리학적 체류시간은 운전초기 산생성

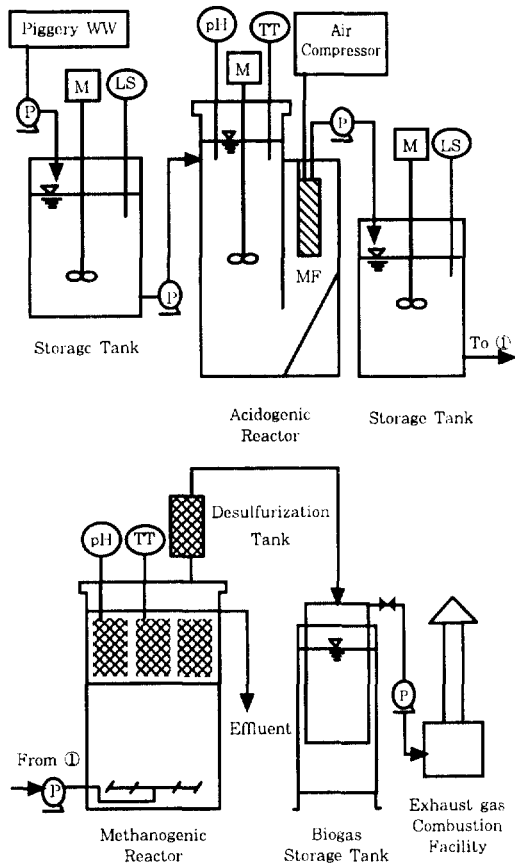


Fig. 1. Two-phase anaerobic reactor with membrane system for piggy wastewater treatment.

조와 메탄발효조 각각 2일이었고 organic loading rate(OLR)는 2.8  $\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{-day}$ , 1.3  $\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{-day}$ 로 운전하였다. 산생성조의 온도는 상온에서 운전하였으며 겨울철의 온도저하에 따른 저해를 방지하기 위해 자동 온도조절 장치를 설치하여 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였고 메탄형성조의 경우는 효율적인 메탄생성을 위해 열선을 사용하여 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 운전하였다.

산생성조의 원활한 고액분리를 위해 Fig. 1과 같이 연구실에서 선행한 시스템과 동일한 침지형 막분리 시스템을 산생성조 침전지 부분에 설치하였다. 분리막 시스템은 10분 운전 후 4~5기압의 압축공기가 5초 동안 역세척을 수행하는 과정이 연속적으로 반복된다.

분리막으로만 운전한 경우 산생성조의 슬러지 및 축산폐수내의 고형물로 인해 1일내에 막두께가 크게 감소하여 운전을 지속할 수 없었다. 축산폐수내 입자상 물질들에 의한 케이크 여과저항 (R)의 증가를 해결하기 위해 기존의 분리막에 다양한 전처리 필터를 Fig. 2와 같은 방법으로 보완하여 분리막 실험을 수행하였다. 세 가지 종류의 공경(40, 53, 63  $\mu\text{m}$ )을 가진 스테인레스 철망을 prefilter로서 사용하는 방법을 통하여 막분리 공정의 여과저항 증가현상을 개선하였다.

### 2.2. 분석방법

시료는 축산 농가의 pilot plant현장을 주기적으로 방문하여 채취하였으며, 반응조내의 pH, ORP, 온도, 가스발생량과 가스조성 등은 현장에서 분석하였고 그 외의 항목은 실험실에서 Standard Methods에 의해 분석하였다.<sup>6)</sup> 발생가스량은 현장의 가스포집기에 의해 측정하였고 발생가스중 메탄, 이산화탄소 및  $\text{H}_2\text{S}$ 의 가스조성의 분석은 Infra-Red Gas

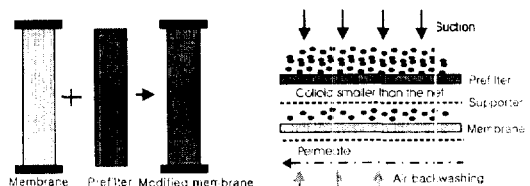


Fig. 2. Modified membrane system for piggy wastewater.

Analyzer(GA 94A)와 가스검지관(GASTEC)을 이용하였다. 막오염물질중 무기물 분석은 Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry(ICP)에 의해 수행하였고 분리막의 오염상태 및 세척효과를 확인하기 위해 분리막 시편을 에탄올을 이용하여 탈수시킨 후 SEM(scanning electron microscopy)으로 표면특성을 관찰하였다.

### 2.3. 여과저항실험(Filtration Resistance Test)

침지형 정밀여과막의 fouling 특성을 파악하고 이를 최소화하기 위한 목적과 분리막에 발생하는 총 여과저항을 정량하고 총 여과저항을 구성하는 각각의 세부 여과저항 값의 정량을 통해 막분리형 혐기성 산생성조의 여과특성을 조사하였다. 여과저항시험을 통해 분리막 고유의 저항값( $R_m$ ), 케이크층에 의한 저항값( $R_c$ )과 분리막 내부오염에 의한 저항값( $R_f$ )을 산정할 수 있으며, 해당조건에서 측정된 플럭스값과 transmembrane pressure을 이용하여 각 저항값들을 계산할 수 있다.

실험에 사용한 폐수는 pilot plant의 산생성조에 서 채취한 시료를 이용하여 15분간 여과시험을 수행하였다. 여과실험에 앞서 막표면에 붙어 있는 이물질들을 제거하기 위해 분리막을 1시간동안 증류수에 담가둔 후 사용하였다. 준비된 분리막을 이용하여 먼저 증류수를 이용하여  $R_m$ 을 구하기 위한 실험을 수행하였고, 산생성조 혼합물로  $R_c$  산정시험을 수행한 후 분리막에 부착된 슬러지 케이크를 제거한 후  $R_f$  산정시험을 수행함으로써 모든 여과저항값들을 구하였다. 또한 본 실험에서는 축산폐수 처리시 발생하는 높은 여과저항을 극복하고 연속운전을 수행토록 하기 위해 사용한 분리막 표면에 세 가지 공경(40, 53, 63 $\mu$ m)을 가진 prefilter를 준비하여 장착한 후 대조구와 함께 여과저항 산정시험을 수행하였다.

$$J = \frac{\Delta P}{\eta R_t} \quad (1)$$

$$R_t = R_m + R_c + R_f \quad (2)$$

$$J_m = \frac{\Delta P}{\eta R_m} \quad (3)$$

$$J_c = \frac{\Delta P}{\eta R_c} \quad (4)$$

$$J_f = \frac{\Delta P}{\eta R_f} \quad (5)$$

여기서,

$J$  : Flux

$\Delta P$ : Transmembrane pressure

$\eta$  : Dynamic viscosity of the permeate

$R_t$  : Total resistance

$R_m$  : Intrinsic membrane resistance

$R_c$  : Cake layer resistance

$R_f$  : Fouling resistance

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Pilot plant 운전결과

본 실험에 사용된 축산폐수는 분뇨분리형 돈사에서 배출된 폐수로서 Table 1과 같이 평균값은 TCOD 5,500 mg/L, SCOD 5,000 mg/L, SS 600 mg/L, TKN 2,000 mg/L와  $\text{NH}_3\text{-N}$  1,900 mg/L로 조사되었으며 pH 8.4와 alkalinity 6,500~7,000 mg/L로 나타났다.

최종유출수의 유기물 제거효율은 약 70%를 나타내었고 유입 유기물의 약 30%는 혐기성 조건하에서 미생물 분해가 어려운 것으로 나타났다. 단면 산생성조는 TCOD와 SCOD 모두 10% 내외의 유기물 제거를 보여 메탄화보다는 산생성 반응이 주로 일어났다. SCOD도 TCOD와 유사한 경향을 보이며 유입수는 약 5,000 mg/L로 조사되었으며 처리수는 한 때 1,000 mg/L이하로 떨어지기도 하였으나 1,000~2,000 mg/L의 농도범위를 나타내었다. 운전조건에 따라 다소 차이는 있었지만 약 60~70% 사이의 제거율을 나타내었다.

유입수의 SS농도는 평균 600 mg/L를 나타내었다. 산생성조의 경우 초기에는 막분리없이 운전하다 중기부터 막분리 시스템을 가동시켰다. 막분리시스템이 전혀 작동되지 않았을 때 산생성조 유출수의 SS는 650~900 mg/L로 높은 SS농도를 나타내었으며 산생성조를 전량 막분리 하였을 때의 SS농도

Table 1. The performance of anaerobic process with submerged membrane

	Influent	Acidogenic reactor & MF	Methanogenic reactor
Working volume (m <sup>3</sup> )	-	3.0	3.0
Temperature (°C)	-	20	35.5
HRT (d)	-	2.0	2.0
OLR (kgCOD/m <sup>3</sup> -d)	-	2.8	1.3
TCOD (mg/L)	5,000~6,000	4,700~5,800 (5~10%)*	1,000~2,000 (65~73%)*
SCOD (mg/L)	4,500~5,500	4,200~5,300 (5~15%)*	800~1,500 (64~73%)*
pH	8.4	8.3	8.0
Alkalinity (mg/L)	6,500~7,000	6,500~7,000	6,500~7,000
TKN (mg/L)	1900~2100	1900~2100	1900~2100
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	1800~2000	1800~2000	1800~2000
SS (mg/L)	500~700	450~550	170~210
Methane content (%)	-	-	90

\* % Removal

는 200 mg/L 이하로 운전되었다. 침지형 분리막 시스템은 산생성 반응조내의 미생물 농도를 4,180 mg/L에서 6,000mg/L으로 상승시킴으로서 메탄발효 효율을 향상시킬 수 있었고 최종 유출수의 COD 제거율은 분리막을 사용하지 않았을 때 50% 정도였으나 분리막을 사용함으로써 최고 70%까지 상승되었다.

### 3.2. 막결합형 혐기성 이상반응조의 장기운전

분리막의 역세주기와 시간을 결정하는 것은 막분리공정을 운전하는데 중요한 인자이다. 본 실험의 초기 운전 방식은 분리막의 transmembrane pressure가 일정수준에 도달하면 자동으로 압축공기를 이용한 역세장치가 작동하도록 설계하여 운전하였다. 그러나 막오염이 증가하면서 막 투과수가 원하는 수준으로 생산되지 않았음에도 transmembrane pressure가 설정된 압력에 도달하여 역세척이 자동으로 이루어졌다. 그러므로 전 여과시간중 역세시간은 증가하고 막 투과시간은 감소하는 기형적인 운전 모드로 변화하였다. 따라서, 이후 분리막의 공기역세척은 transmembrane pressure의 변화를 기준으로 하지 않고 막 투과 운전 10분마다 공기역세척 5초씩 이루어지도록 설정하였다. 이때 설정한 운전시간과 역세시간의 비는 막 투과수의 유지라는 목표와 산생성 반응조라는 특수한 상황을 함께 고려하여 설

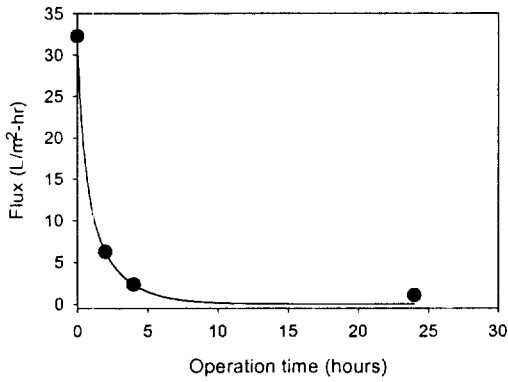
정한 것이다. 왜냐하면, 공기중 산소가 산생성반응을 심각하게 저해하지 않아야 되기 때문이다. 시험 결과에 의하면 10분 운전에 10초 이상의 공기역세척은 산생성 반응에 저해를 주는 것으로 나타났다.

Fig. 3의 (a)는 산생조에 분리막만을 설치하고 운전한 결과이다. 운전결과 24시간 이내 막 투과수가 33 L/m<sup>2</sup>-hr에서 2 L/m<sup>2</sup>-hr로 크게 감소하였다. 이는 축산폐수내의 고형물과 산생성조의 바이오매스로 인한 막여과저항이 크게 증가하였고 분리막에 강하게 정착된 고형물 및 점성물질이 공기역세척만으로 효과적으로 제거되지 못했음을 보여주고 있다.

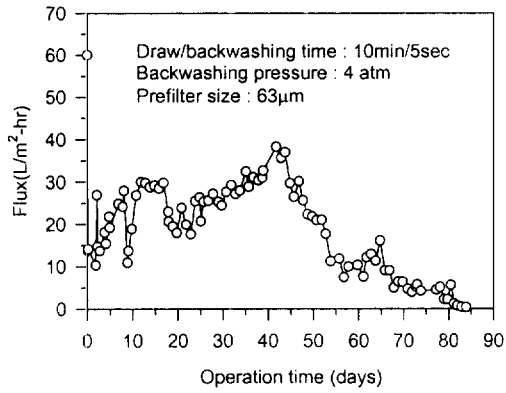
Fig. 3의 (b)는 분리막에 63µm 크기의 prefilter를 장착하여 운전한 경우이다. Prefilter를 설치한 분리막은 공경에 따라 다소 다른 역세척 특성을 나타내었지만 장시간의 운전에 불구하고 안정된 막분리를 수행할 수 있었다. 운전 50일 이후에는 막오염의 축적으로 플럭스가 크게 감소하였고 운전 65일에 1N NaOH 용액에 1시간동안 세척을 한 후 운전을 재개하였으나 플럭스가 크게 향상되지 않았다.

### 3.3. 분리막 여과저항 실험

Fig. 4는 prefilter를 장착하지 않고 분리막만을 이용한 여과저항 실험결과이다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 R<sub>t</sub>는 시간에 따라 증가하였고 역세척을 수행하지 않았을 때 플럭스는 12분 이후 급격히 감소하였다. 결과적으로 실제 운전에서 역세주기는 10



(a) Long term operation without prefilter



(b) Long term operation with prefilter

Fig. 3. Long term operation of permeate flux.

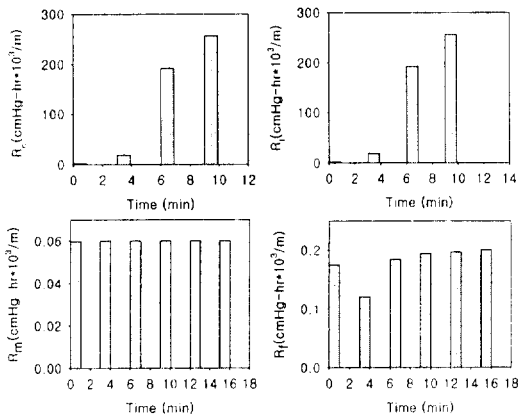


Fig. 4. Resistances of membrane as filtration time without prefilter.

본 이내가 적당함을 암시하고 있다. 운전 9분에서  $R_c$ 가  $257 \text{ cmHg} \cdot \text{hr} \times 10^3/\text{m}$ 을 나타내고 있다. 전

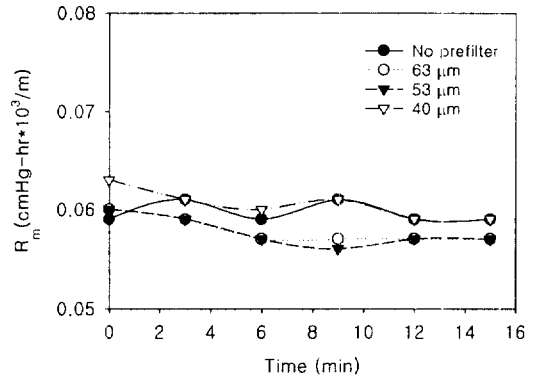


Fig. 5. Membrane resistance of membrane system vs. time.

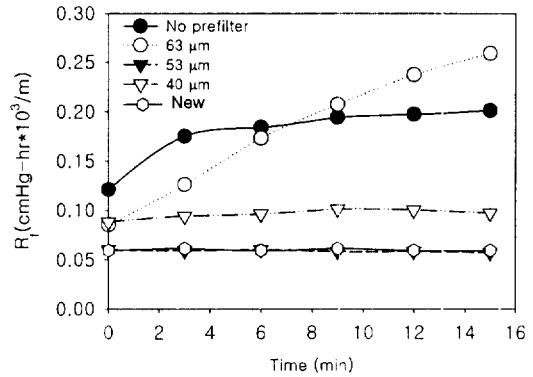


Fig. 6. Fouling resistance of membrane system vs. time.

체 저항 중에서 95% 이상을  $R_c$ 가 차지하고 있음을 보여주고 있어  $R_c$ 를 효율적으로 제거하는 것이 막 투과수를 일정하게 유지하기 위해 가장 중요한 부분이다.  $R_f$ 는  $0.2 \text{ cmHg} \cdot \text{hr} \times 10^3/\text{m}$  정도로 상대적으로 작은 값을 나타내고 있다. Fig. 4의 결과는 단기 실험이므로 장기운전시  $R_f$ 의 증가가 예상되어 이에 대한 고려도 필요하다.

Fig. 5는 각각의 prefilter의 공경 크기별로 시간에 따른  $R_m$ 값을 나타낸 것이다.  $R_m$ 의 시간에 따른 변동은 거의 없었으며 prefilter의 공경 크기에 따른 차이도 거의 없었다. Prefilter의 자체 저항 증가는 총 여과 저항에 거의 영향을 미치지 않았다. Fig. 6은 총 여과 저항중  $R_f$  값을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 두 가지 사실을 알 수 있는데, 첫째는 prefilter를 사용하지 않은 분리막과  $63\mu\text{m}$  크기의 prefilter를 사용한 분리막의  $R_f$ 가 상대적으로 높고,  $40, 53\mu\text{m}$

크기의 prefilter를 사용한 분리막의  $R_t$ 가 0.1, 0.05  $\text{cmHg} \cdot \text{hr} \times 10^3/\text{m}$  정도의 낮은 값을 보이고 있다. 두 번째는 초기  $R_t$ 에 있어서는  $63\mu\text{m}$  크기의 prefilter가 다른 크기의 prefilter보다  $R_t$ 가 높아서 사용하기 적당치 않은 것처럼 생각될 수도 있으나 분리막을 장기운전하면  $R_t$ 분포는 prefilter 공경에 큰 영향을 받지 않고 모두 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7과 Fig. 8은  $R_c$ 와  $R_t$ 의 시간에 따른 추이를 나타낸 것이다.  $R_c$ 는  $R_t$ 와 거의 유사한 값과 패턴을 나타내고 있으며  $63\mu\text{m}$  공경크기의 prefilter가 가장 작은 값을 나타내고 있으며  $40\mu\text{m}$ 과  $53\mu\text{m}$  크기의 prefilter는  $R_c$ 가  $338, 237\text{cmHg} \cdot \text{hr} \times 10^3/\text{m}$ 을 나타내고 있다. Fig. 9와 Fig. 10은 prefilter로서의 스테인레스 철망의 크기에 따른  $R_c$ 와  $R_t$  관계를 나타낸 것이다. 결론적으로 모든 시간대에서  $R_c$ 는  $63\mu\text{m}$ 에서  $R_t$ 는  $53\mu\text{m}$ 에서 가장 낮게 나타났다.

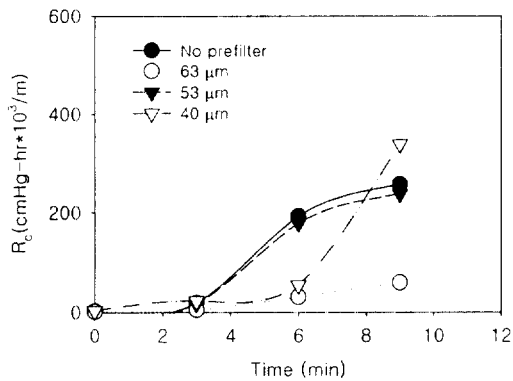


Fig. 7. Cake resistance of membrane system vs. time.

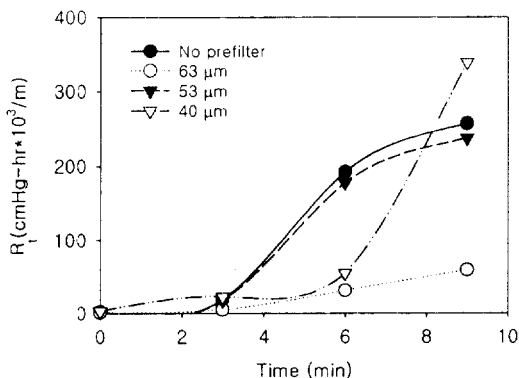


Fig. 8. Total resistance of membrane system vs. time.

이러한 경우 선택을 위해서는 첫째 현장에서 막분리 운전의 유지를 위해 가장 큰 영향을 미치는 인자가 무엇인가와 장기운전을 하였을 때  $R_t$ 의 경우 어떻게 변화할 것인가를 고려해야 할 것으로 판단된다.

저항시험과는 별도로 현장에서 40, 53,  $63\mu\text{m}$  공경크기의 prefilter를 장착하여 사용해본 결과  $40\mu\text{m}$  크기의 prefilter는 케이크 저항이 너무 심해 현장조건으로는 발생하는 압력강하를 극복하기 어려웠다. 53,  $63\mu\text{m}$  크기의 prefilter 경우는 둘 다 운전은 가능했으나  $53\mu\text{m}$ 의 경우 화학적 세척없이 1~2주 이상 플럭스를 유지하기 어려웠으나  $63\mu\text{m}$ 의 경우는 화학적 역세척없이 10분 간격의 공기역세척만으로 운전한 결과 초기 플럭스가 다소 감소는 하지만 50일까지 요구되는 플럭스의 유지가 가능하였다.

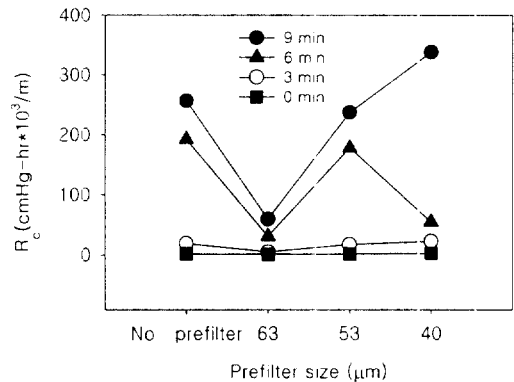


Fig. 9. The effect of prefilter size on cake resistance of membrane system.

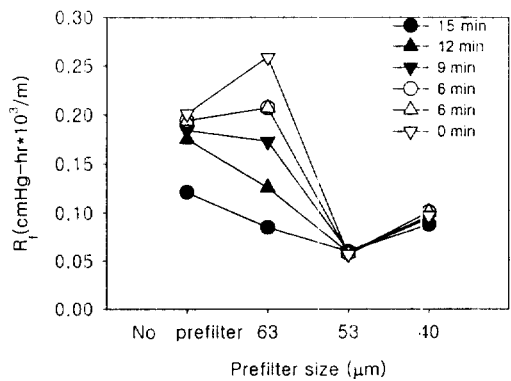


Fig. 10. The effect prefilter size on fouling resistance of membrane system.

### 3.4. 화학적 세척방법이 막 투과유속에 미치는 영향

이상 혐기성공정의 산생성조내에 침지형 분리막을 설치하여 50일간 운전후 감소된 막 투과유속을 회복시키기 위해서 오염된 막의 화학적 세척(chemical cleaning)을 수행하였다. 화학적 세척방법으로는 생물학적 막오염이 크게 작용하는 경우 주로 사용되는 1N NaOH용액 10L에 12시간 침적하여 세척한 후 플럭스의 향상을 살펴보고 이후 1N HCl용액 10L에 12시간 침적한 후 flux의 향상을 살펴보았다.

Fig. 11의 경우는 사용하지 않은 분리막과 장기간 전으로 오염된 분리막, 막오염물질 제거를 목적으로 1N NaOH로 12시간 세척한 막, 1N NaOH 12시간 세척한 후 1N HCl로 다시 12시간 세척한 막으로 막 투과유속 시험을 한 결과 새 분리막의 플럭스를 100%로 가정하였을 때 오염된 막의 경우는 새 분리막 플럭스의 19%, 1N NaOH를 세척한 막은 23.7%, 1N HCl로 세척한 막은 88.7%까지 막 투과유속이 복원되었다. 이는 기존의 생물학적 처리시스템의 분리막 오염이 주로 세균이나 ECP(Exo-cellular polymer)와 같은 생물학적 대사산물에 의한 것으로 여겨졌던 것과 다른 결과를 보여주었다. 또한 축산폐수의 혐기성 처리공정에서 사용된 분리막의 경우 산성용액으로 인한 분리막 세척으로 플럭스가 향상된 것은 분리막의 오염이 생물학적 막오염(biological

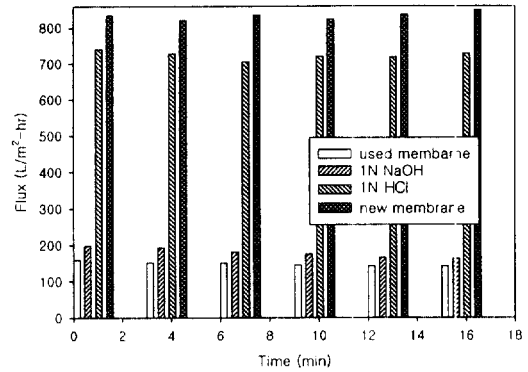


Fig. 11. Flux enhancement according to chemical cleaning methods.

fouling)외에 무기물질의 침적으로 인해 발생한 화학적 막오염도 큰 역할을 담당하고 있음을 시사하고 있다.

오염된 분리막을 각각 세척액 10L에 침지한 상태로 화학적 세척을 수행하여 용출된 용액의 성분을 Table 2에 나타내었다. 1N NaOH로 먼저 세척한 경우 TKN이 321 mg/L이고 암모니아가 40 mg/L이다. 1N HCl로 먼저 세척한 경우는 TKN 49 mg/L로 전자의 경우가 6배가 넘는 용출량이 발생하였다. 이는 오염된 분리막의 생물학적 막오염의 제거에는 1N NaOH용액이 매우 효율적임을 나타내고 있다. 반면 용출된 인산염의 농도는 1N HCl의 경우 25 mg/L이고 1N NaOH의 경우가 14 mg/L으로 산성용액이 무기 막오염물질의 제거에 중요한 역할을 담

Table 2. The composition of solution after chemical cleaning

Items (mg/L)	1N HCl	1N NaOH	1N HCl+ 1N NaOH	Molar concentration (mM)		
				1N HCl	1N NaOH	1N HCl + 1N NaOH
TKN	49	321	13	-	-	-
Ammonia nitrogen	35	40	4	2.03	2.40	0.24
Crude protein*	88	1,756	54	-	-	-
Total phosphorus	25	14	8	-	-	-
Soluble phosphorus	17	9	5	0.56	0.30	0.16
Magnesium	5	2	5	0.21	0.08	0.21
Calcium	11	3	10	0.26	0.07	0.24
Sulfate	28	14	7	0.29	0.15	0.08

\*Crude protein=6.25×Org-N



당하였음을 확인할 수 있었다. 또한 마그네슘과 칼슘, 그리고 황산염이온의 경우 산성용액에서 크게 용출되어 이러한 사실을 보완하고 있다.

막 표면의 오염이 진행되면서, 막 투과유속의 감소와 동시에 유입수내의 박테리아의 부착 성장 및 ECP와 같은 고분자 물질에 의한 생물막을 형성하게 되어 생물학적 막오염이 발생하게 된다. 또한, 폐수내의 용해성 염이 또한 막 투과유속의 감소를 유발하는데 폐수내에 존재하는 이온의 활성도곱이 용해도곱보다 큰 경우 침전이 발생하게 되어 막의 세공을 감소시킨다. 특히 막면이나 흡입라인(suction line)은 부분적으로 용해도곱이 정상상태보다 작아지는 영역이 발생하여 scale이나 무기침전물이 용이하게 발생할 수 있다. 막세공 감소에 기여하는 무기침전물은 폐수의 종류에 따라 다르나 일반적으로 탄산염이나 황산염으로, CaCO<sub>3</sub>(Calcium carbonate), CaSO<sub>4</sub>(gypsum), Mg(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> 등을 포함하나 축산폐수같은 암모니아성 질소가 다량 포함된 폐수의 경우는 MAP(magnesium ammonium phosphate)의 형태의 무기침전물의 발생도 일어난다.<sup>7)</sup>

Table 3에는 축산폐수의 혐기성 처리에서 무기 막오염물질로 생성될 수 있는 물질에 대한 반응식과 용해도곱 (pK<sub>sp</sub>)에 대해 정리하였다. 이중 가능성이 높은 것은 우선 황산염이 존재하므로 Gypsum이 발생할 수 있고, 마그네슘과 암모니움과 인산염으로 구성된 MAP(magnesium ammonium phosphate)과 축산폐수내에 높은 알칼리도가 존재하기 때문에 CaCO<sub>3</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub>가 일부 생성될 여지가 있다. 이러한 가정을 근거로 제한이온을 중심으로 계산해보면 우선 황산염을 제한이온으로 계산하면 Gypsum이 0.08 mM이 발생하고, 인을 제한인자로 계산하면 MAP가 0.16mM 발생한다. 그외 잉여 마그네슘 및

칼슘과 알칼리도와와 화합물이 존재할 수 있다.

### 3.5. 전자주사현미경에 의한 분리막 관찰 (SEM observation)

분리막 모듈을 제거한 후 분리막을 사각형 조각으로 절단한 후 저농도에서 고농도의 에탄올을 순차적으로 적용하여 분리막을 탈수시킨 후 건조된 분리막에 gold-palladium 코팅을 한 후 15 keV 조건하에서 SEM(model : HITACHI S4200)을 이용하여 관찰하였다. Fig. 12는 오염된 분리막((a), (b))과 화학적 세척을 거친 후의 분리막((c), (d)) 그리고 막분리시스템의 유입라인 (suction line)에서 채취한 침전물((e), (f))의 형태를 보여주고 있다. Fig. 12에서 보듯이 사용한 분리막은 생물학적 막오염과 무기물질의 침전으로 인해 발생하는 화학적 막오염이 공존하였고, 알칼리성 세척용액(1N NaOH) 만으로는 충분한 세척이 이루어지지 않고 추후 1N HCl용액으로 세척을 한 경우 분리막 공극에 부착되어 있는 오염물질이 깨끗이 제거된 것을 확인할 수 있었다.

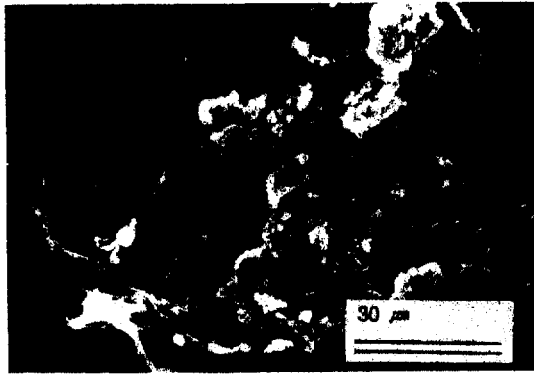
생물학적 막오염이 발생한 부분은 많은 수의 간균과 세포의 분비물질이 함께 존재하였고 분리막에 강하게 부착되어 있었다. 화학적 막오염 물질은 정형적인 형태를 띄지 않고 거친 형태의 표면을 가진 것으로 관찰된 것으로 보아 한가지 화합물의 형태가 존재하기 보다는 위에서 설명한 여러 가지 화합물이 공존하고 있는 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

1) 선행 연구에서 합성폐수를 이용한 lab scale 혐

Table 3. Various precipitates can be produced during anaerobic process operation

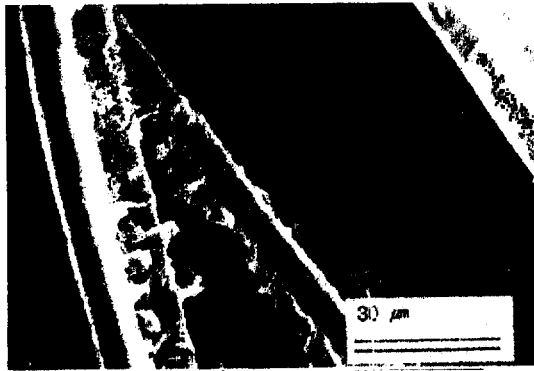
Precipitate	Reaction equation	pK <sub>sp</sub>
MAP	$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O (\downarrow)$	12.6
Hydroxyapatite	$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH(\downarrow)$	55.9
Calcium carbonate	$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 (\downarrow) + H_2O$	8.3
Gypsum	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4 (\downarrow)$	4.6
Calcium hydrogen phosphate	$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow CaHPO_4 (\downarrow)$	6.7
Magnesium hydroxide	$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 (\downarrow)$	10.7



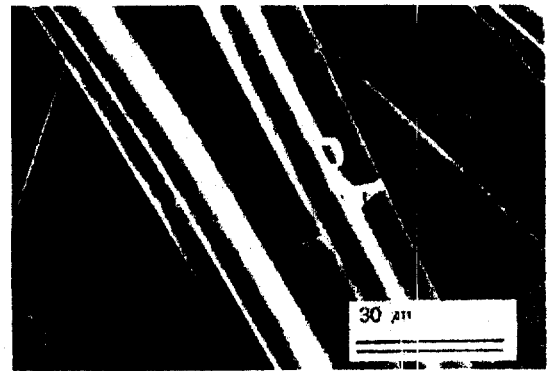
(a) Inorganic fouling



(b) Biological fouling



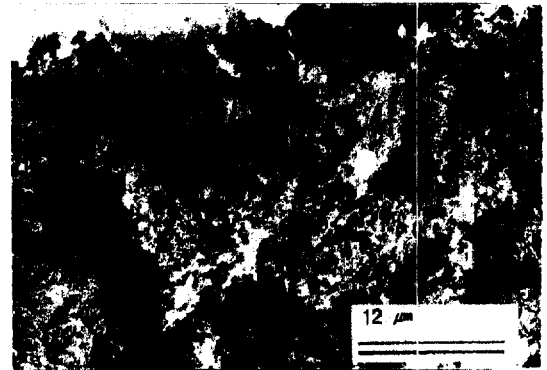
(c) Cleaning with 1N NaOH



(d) Cleaning with 1N NaOH and 1N HCl in series



(e) Magnified inorganic fouling



(f) Scale in the suction line

Fig. 12. SEM photographs of contaminated membrane and cleaned membrane.

기성 침지형 반응조는 공기역세척만을 이용하여 막 투과유속을 충분히 유지할 수 있었으나 축산 폐수의 pilot plant 운전에서는 고형물과 점성이 많은 특성으로 인해 24시간내 폐색되어 막 투과

유속을 생산할 수 없었다.

2) 막오염으로 인한 막 투과유속 감소를 줄이기 위해서 세 가지 공경(40, 53, 63 $\mu\text{m}$ )의 prefilter를 분리막에 장착하여 연구를 수행한 결과 63

$\mu\text{m}$  공경 크기의 prefilter가 cake resistance의 제거에 가장 효과적이었으며  $63\mu\text{m}$  공경 크기의 prefilter와 공기역세척을 이용한 결과 침지형 반응조의 막분리 운전을 50일간 유지할 수 있었다.

- 3) 장기운전에 따라 fouling resistance가 증가하여 50일 운전후 막 투과유속이 최초 막 투과유속의 19% 수준으로 감소하였고, 감소된 막 투과유속을 회복하기 위해 1N NaOH 용액으로 1시간, 2시간, 24시간 세척한 경우는 최초 막 투과유속의 24%까지 회복하였고, 연속하여 1N HCl 용액으로 24시간 세척한 경우는 최초 막 투과유속의 89%까지 회복되었다.
- 4) 화학적 세척시험과 SEM에 의한 관찰에 따르면 침지형 분리막은 생물학적 막오염 뿐만 아니라 침전된 무기화합물에 의한 무기질 막오염이 함께 발견되었고 이를 모두 제거해 주는 것이 막 투과유속 회복에 중요한 인자로 나타났다.
- 5) 혐기성 침지형 분리막의 이용은 산생성 미생물의 농도를 44% 증가시켰고 유기산공급을 증가시켜 바이오 가스중 메탄함율을 90%까지 상승시켰다. 또한 유출수의 COD 제거율을 50%에서 70%까지 증가시킬 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Kayhanian, M., "Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **59**, 349~352(1994).
2. Butcher G. J., "Experiences with anaerobic digestion of wheat starch waste," *Int. Biodeterioration*, **25**, 71~75(1989).
3. Bailey A. D., Hansford G. S. and Dold P. L., "The enhancement of upflow anaerobic sludge bed reactor performance using crossflow microfiltration," *Wat. Res.*, **28**, 291~295(1994).
4. Barger M. and Carnahan R. P., "Fouling Prediction in Reverse Osmosis Processes," *Desalination*, **83**, 3~33(1991).
5. Li A. Y., Kothari D. and Corrado J. J., "Application of membrane anaerobic reactor system for the treatment of industrial wastewater," *In Proc. 39th Industrial Waste Conf.*, Purdue Univ., West Lafayette, Indiana, pp. 627~636(1984).
6. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Ed., Washington, D.C.(1989).
7. Shin, H.-S., Lee, S.-M., "Enhanced Coagulation methods using magnesium salt for simultaneous removal of nitrogen and phosphorus," *Environment Technology*, **19**, 283~290(1997).
1. Kayhanian, M., "Performance of a high-solids anaerobic digestion process under