

침지형 막분리 활성 슬러지법에 따른 막 오염 특성

김 대 식 · 강 종 석 · 김 기 연 · 이 영 무[†]

서울 성동구 행당동 한양대학교 공과대학 응용화학공학부
(2001년 9월 19일 접수, 2001년 11월 10일 채택)

Characteristics of Fouling in a Submerged Membrane Bioreactor Activated Sludge Process

Dae Sik Kim · Jong Seok Kang · Ki Yeon Kim · Young Moo Lee[†]

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received September 19, 2001, Accepted November 10, 2001)

요 약 : 상전환 방법에 의해 PVC계 MF막을 제조하여 활성슬러지가 포함된 폐수 처리용 MBR (Membrane bioreactor)에 적용하였다. 막 제조시 첨가제의 농도에 따른 막 특성을 확인한 결과 첨가제의 농도가 증가할수록 기공 크기가 증가하였으며 친수화도 역시 향상되었다. MBR의 내부 환경변화에 따른 실험을 통해 제조한 막의 투과 성능 및 막에 발생하는 막 오염 거동을 조사하였다. 사상균의 생성으로 인한 Sludge bulking 시 막 오염 현상이 가속화되었으며, 이 때 각 시료의 R_c 를 조사한 결과 CP-0 > CP-1.0 > CP-1.5의 순으로 나타났고, 정상상태와 비교하여 sludge bulking시 R_c 값은 3.5~7배까지 증가하였다. 표면 특성이나 투과 유속면에서 PVP 1.5 wt% (CP-1.5)를 첨가하였을 때가 가장 적합하였다. 평균 투과 유속은 시료 모두에서 $12(\pm 2)$ L/m²hr 정도였으며, 평균 COD 제거율은 98.8% 정도를 나타내었다. MBR 운전 중에 있어 sludge bulking시 사상균이 차지하는 비율과 미생물의 모양과 크기에 따라 막 오염은 가속화 되었고, 투과 유속 감소를 보였다. 따라서 막 여과 특성은 막의 친수화 정도와 MBR 내부 미생물의 성장 조건과 환경에 의해 결정되는 것을 알 수 있었다.

Abstract : PVC microfiltration membrane was prepared by phase immersion method and applied to membrane bioreactor (MBR) contained activated sludge. The hydrophilicity of membrane and the pore size increase with the amount of additive(PVP) during the preparation of membrane. Permeation characteristics and the membrane fouling behavior were investigated by varying the internal environment in MBR using the prepared membranes. When there is a sludge bulking in MBR caused by microorganism, membrane fouling was accumulated. The cake layer resistance, R_c , of membrane increased in the order of CP-0 > CP-1.0 > CP-1.5. R_c increased up to 3.5~7 fold where the sludge bulking occurred in MBR. CP-1.5 seems to be appropriated membrane on the basis of the surface characteristics and the flux. The average flux of all the test membrane was $12(\pm 2)$ L/m²hr whereas the COD removal efficiency was 98.8%. The ratio of bulking sludge and the type and the size of microorganism in operating MBR accelerate the membrane fouling and flux decline. It is concluded that the characteristic of membrane filtration depends on the hydrophilicity of membrane, the internal environment of MBR reactor and the growth factor of sludge.

Keywords : fouling, membrane bioreactor, sludge

[†]주저자(e-mail : ymlee@hanyang.ac.kr)

1. 서 론

하·폐수 처리의 대표적인 생물학적 처리 공정인 활성슬러지법은 포기조에서 미생물에 의해 유기물이 흡착, 분해되며 침전조에서 중력 침전시켜 미생물과 유출수를 고액 분리함으로써 최종 처리수를 얻는 시스템이다. 그러나, 이 처리 공정에서 빈번하게 발생하는 문제는 미생물의 침강성 악화로 인한 고액분리의 효율 저하이다. 미생물의 침강성 악화는 미생물의 유실을 가져와 반응기 내의 미생물 농도를 감소시켜 처리 효율을 감소시키며 유출수의 수질 저하를 가져오게 된다. 미생물의 침강 특성은 유입수의 특성과 부하, 반응기의 운전 조건에 따라 변화하며 이는 생물학적 폐수처리 공정의 운영을 어렵게 만드는 요인 중의 하나이다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력으로 최근에는 분리막 모듈을 반응조내에 침지하여 처리수를 흡입여과로서 얻는 침지형 막분리(Submerged Membrane Filtration) 활성슬러지공법의 사용이 점차 증가하고 있는 실정이다[1,2].

분리막 생물 반응조 (Membrane Bioreactor : MBR)의 특징은 부유고형물(suspended solids)을 완전히 제거할 수 있기 때문에 슬러지의 침강성에 관계없이 안정적인 처리가 가능하며, 슬러지 체류시간(SRT)을 충분히 길게 잡을 수 있으므로 질산화균과 같이 성장속도가 느린 미생물의 농도가 증가하여 높은 질산화효율을 얻을 수 있다[3]. 또한, 침전조가 필요 없고 농축조 부피 또한 감소되므로 공정의 compact화가 가능하다. 그러나, 일반적으로 막분리 공정에 있어 운전시간의 경과에 따라 막 오염 현상으로 인한 투과율이 낮아지는 현상을 보인다. 막 오염이란 막이 처리수의 성분으로 인해 공경이 막히거나 코팅되는 현상으로 이로 인해 투과 유량이 감소하는 것으로 막 주위의 환경이 비정상상태로 되는 것이라 할 수 있다[4]. 막분리 공정에 있어 막 오염의 영향인자는 크게 세가지로 나누어 볼 수 있다[5]. 첫째 사용되는 분리막의 재질, 공경 크기, 공극률 또는 소수성 정도 등과 같은 분리막 자체의 특성이다. 둘째는 분리막 모듈의 운전 조건으로서 막 투과 압력, 온도, 막면 유속등과 같은 운전 변수들이다. 셋째는 여과 대상물질의 물리화학적 특성이다. 즉, 투과액의 유기물 농도, 현탁 고형물 농도, 입자분포, 전하량, 이온 세기 등이다. 이러한 인자 등의 복합적인 원인에 의해 막 표면의 케이크층 형성으로 막 오염 현상이 나타나며, 막 투과 유속이 감소한다. 최근에는 활성 슬러지 혼합액중의 용해성 성분이 막 투과 유속의 저하에 크게 관여하고 있으며, MLSS농도가 막 투과 유속의 저하에 미치는 영향은

그다지 크지 않다고 보고 하고 있다[6]. 이러한 막 오염에 대한 대책으로 역 세척 방법 및 세척 주기 등의 물리적인 운전 조건의 변화와 분리막 재질과 모듈의 변화에 따른 막 오염 규명과 영향을 개선하려는 연구들이 진행되고 있다.

Gristina 등[7]은 일반적으로 미생물들은 그 표면에 소수성 물질과 친수성 물질들을 모두 가지고 있는 것으로 보고했다. 따라서 막분리 수행시 소수성을 갖는 분자들은 분리막 표면으로 정렬을 하게 되므로 소수성 상호작용이 발생하게 된다. 소수성 상호작용이란 두 물질 사이의 거리가 매우 짧은 지역에서 ($> 1 \text{ nm}$)에서 발생하는 힘[8]으로 이 힘은 극성을 갖는 물질이 수용액으로부터 멀어지면서 소수성을 띄고 있는 물질 쪽으로 정렬하면서 발생한다[9]. 따라서, 분리막의 소수성이 증가할수록 막 표면에 쌓이게 되는 활성슬러지 케이크층과 분리막 표면이 단단한 결합을 할 것이다. 소수성 상호작용은 가까운 거리에서만 형성되는 힘으로 막 표면 위에 쌓이게 되는 첫번째 케이크층에서만 소수성 상호작용은 유효하다. 따라서, 활성슬러지의 소수성 표면과 분리막 사이의 소수성 상호작용에 의한 결합은 R_c (총 케이크 저항)값의 증가를 가져오게 되며, 또한 활성슬러지의 용존성 물질이 소수성의 강한 분리막에 더 잘 흡착된다. 이러한 이유로 많은 연구들은 막의 표면에 친수성을 부여하는 방법에 관하여 연구해 오고 있다.

본 연구의 목적은 막 오염 발생의 원인인자 중의 하나인 막 자체에 대한 특성, 즉, 기공 크기 변화와 친수화 정도 등을 변화시켜 만든 막의 성능 및 막 오염 정도를 평가를 목적으로 하고 있다. 범용고분자중에서 폴리비닐클로라이드(PVC) 사용하였고, 친수화 처리 및 공경을 조절제로 폴리비닐피롤리돈(PVP)을 선택하여 상전환 방법으로 막을 제조하였고, MBR공정을 이용하여 제작한 막과 상용화된 막의 비교를 통해 막의 특성과 성능을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험 장치는 Fig. 1과 같이 유효 용적이 45 L인 직사각형의 아크릴로 제작한 반응조에서 운전하였고, 실험에 사용된 분리막은 첨가제의 양에 따라 자체 제작된 막 (CP-0: PVP 0 wt%, CP-1.0: PVP 1 wt%, CP-1.5: PVP : 1.5 wt%)과 Y사에서 제작된 MF 평막으로 총 4개의 모듈을 반응조에 설치하여 운전하였다.

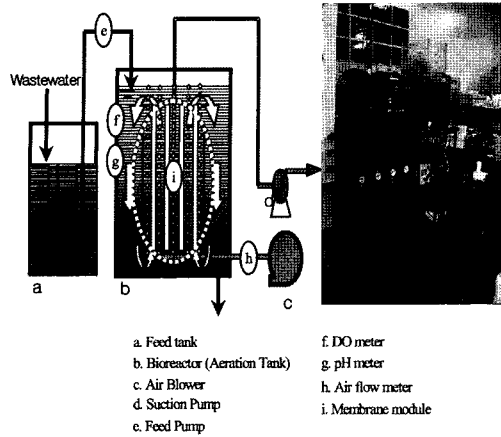


Fig. 1. Schematic diagram of submerged membrane filtration activated sludge process.

2.2. 막의 선정 및 특성

PVC는 MBR에서 처리되는 폐수 성상의 범위내에서 화학적인 안정성을 가지며, 구조제어가 비교적 용이한 특성을 가지고 있다. 따라서, 상전환법에 의해 막의 형성이 가능하고, 범용적이며 가격이 저렴한 PVC 고분자를 선택하였다. 또한, 막 공경크기의 조절 및 친수화 처리를 위해 첨가제로써 PVP를 사용하여 첨가제량에 따라 막을 제조하였다. 특성 비교를 위해 상업적으로 이용되고 있는 Y사의 MF막 (공경 : 0.7 μm)을 구입하여 실험하였다. 각각 막의 구조 특성은 전자현미경 (FE-SEM, JEOL-6330F, Kyoto, Japan)을 이용하여 표면의 구조를 확인하고, 막의 표면의 평균공경크기와 공경분포는 이미지분석장치 (BumMi Unifers

Co., Ltd., Ansan, Korea)로 분석하였다. 또한, Goniometry meter (CA-X, Japan)를 이용하여 친수화 정도를 접촉각으로 관찰하였다.

2.3. 실험 방법

본 연구는 침지형 분리막 활성슬러지법에 있어서 유입 기질 부하에 따라 생물 처리되는 동안 막의 성능을 검토하기 위해 연속 실험으로 구성하였다. 활성슬러지는 하수처리장의 슬러지 반송라인에서 채취하여 합성폐수에 장기간 순용시켜 사용하였다. 유입되는 합성폐수는 글루코스를 주 탄소원으로 하고, 암모늄염설페이트를 주 질소원으로 하였으며, 그 외에 합성 폐수의 성분은 Table 1에 나타났다. 기질의 농도는 1200 mg/L (COD)로 하였고, 투과되는 양만큼 합성폐수를 공급하여 전체 반응조의 부피를 유지하였고, 슬러지 체류시간(SRT)은 활성슬러지 반응기에서 직접 일정량의 혼합액부유고형물(MLSS)를 배출하여 조절하였다. 적정 용존산소(DO)농도 유지와 막면의 부착층 형성을 줄이기 위하여 막 모듈 하부로부터 송기량을 5 L/min로 연속 공급하였다. 그 외의 실험 조건은 Table 2에 나타났다.

실험 기간은 막에 오염 현상이 나타나 유량이 급격히 줄어드는 시점까지 시행하여, 그때의 유량과 막간차압(TMP)를 이용하여 막에 발생하는 저항값을 통해 첨가제(PVP)의 양에 따른 오염 현상과 화학적산소요구량(COD) 제거율로써 막의 성능을 검토하였다.

2.4. 분석 방법

본 실험에서 각 항목별 분석 방법은 Standard

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Glucose	672.5 mg/L	Glutamic acid	287.5 mg/L
CH ₃ COONH ₄	220.0 mg/L	NaHCO ₃	557.5 mg/L
NH ₄ Cl	32.5 mg/L	KH ₂ PO ₄	50.0 mg/L
K ₂ HPO ₄	67.5 mg/L	MgSO ₄ · 7H ₂ O	27.5 mg/L
MnSO ₄ · H ₂ O	7.5 mg/L	FeCl ₃ · 6H ₂ O	2.5 mg/L
CaCl ₂ · 2H ₂ O	12.5 mg/L	NaCl	20.0 mg/L

Table 2. Condition of continuous filtration test experiment

Substrate concentration (mg/L COD)	1200
MLSS (mg/L)	Ave. 3000~4500
F/M ration (kg COD/kg MLVSS d)	0.2~0.4
SRT (sludge retention time : day)	45
DO (Dissolved Oxygen : mg/L)	0.5~2
Reactor volume (L)	45
Temperature (°C)	20~25
Suction-idle time (min)	5-5

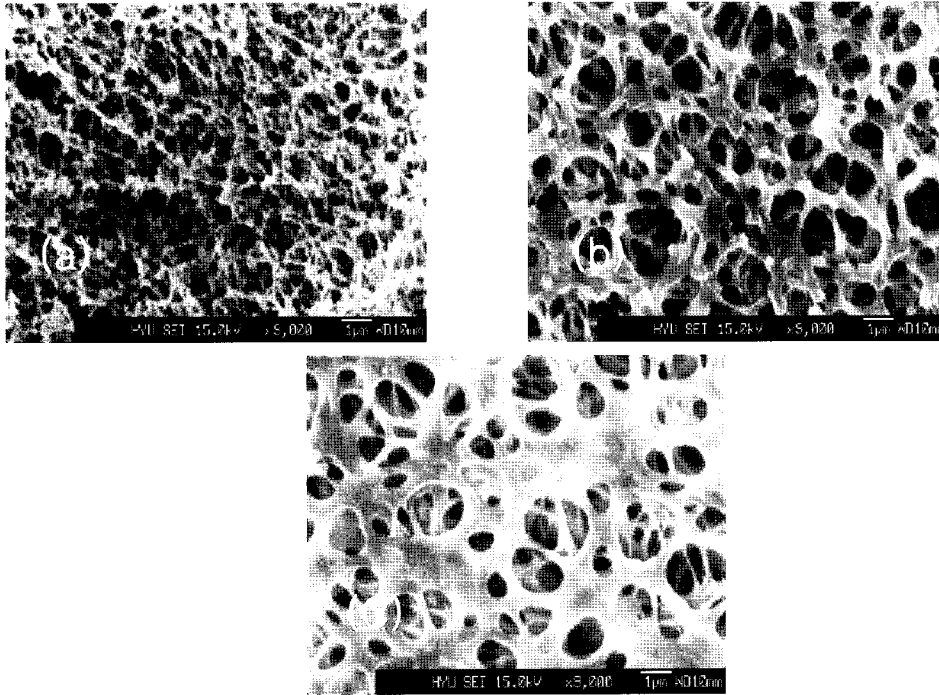


Fig. 2. SEM image of membrane surface obtained by adding (a) 0 wt% PVP, (b) 1.0 wt% PVP and (c) 1.5 wt% PVP.

Methods와 환경 오염 공정 시험법에 준하여 실시하였다. 투과량은 일정 시간 간격(1day)에서 suction 5 min과 idle 5 min으로 운전되는 1시간 동안 투과되는 양을 부피로 측정하였고, 동시에 1시간 투과 후의 TMP를 측정하였다. 반응조내의 미생물의 상태를 관찰하기 위해 광학현미경(Optical microscopy, Nikon, Japan)으로 관찰하였다.

2.4.1. 여과 저항 실험

침지형 막 분리 활성슬러지를 이용한 여과막에 있어 막 오염 특성을 파악하고 이를 최소화하기 위해 친수화 처리를 한 분리막에서 발생하는 총 여과 저항을 구하고 각각의 세부 여과 저항값의 정량을 통해 제조된 막의 특성을 조사하였다. 분리막 고유의 저항값(R_m)은 순수물의 투과 실험으로 구하였고, 농도분극에 의한 총 저항값(R_c)은 실제 MBR 운전시 해당 조건에서 측정된 유량과 TMP를 측정하여 다음 식을 이용하여 각각의 저항값을 계산하였다[10].

$$J_w = \frac{\Delta P}{\eta R_m} \tag{1}$$

$$J_s = \frac{\Delta P}{\eta R_t} \tag{2}$$

$$R_t = R_m + R_c \tag{3}$$

여기서,

J_w : 순수 유량, J_s : 합성폐수의 유량, P : 막간 차압(TMP), η : 투과물의 동적 점도, R_t : 총 막 저항, R_m : 고유막 저항, R_c : 총 케이크 저항이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막 특성

Fig. 2, 3에 상전이법을 통해 만들어진 막 표면의 전자 현미경 사진과 공경크기 및 분포를 나타내었다. 첨가제로써 사용된 PVP는 막 형성 이후 세척과정에서 용매(물)에 녹아 나와 공극 크기를 증가시키는 공극 형성제로써 작용하여 Fig. 3에 나타났듯이 첨가량의 증가에 따라 공경의 크기도 증가함을 알 수 있었다. 순수 물 투과 실험을 실시하여 투과유속과 막의 고유 저항값(R_m)을 Table 3에 나타냈다. Fig. 2와 Table 3의 결과와 같이 첨가제로 사용된 PVP는 공경의 크기를 증가시켜, 순수 물 평균 투과 유속이 ($P = 0.5$ bar, $\eta = 1$ cP) CP-0에서 3,280 L/m²h를 나타내었으나, CP-1.5는 5,050 L/m²h로 증가하였다. 순수 물 투과

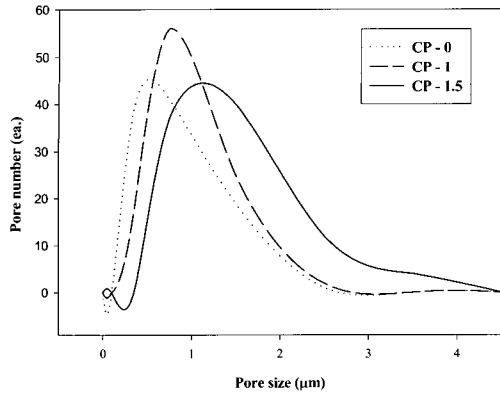


Fig. 3. The average number of pore size and distribution.

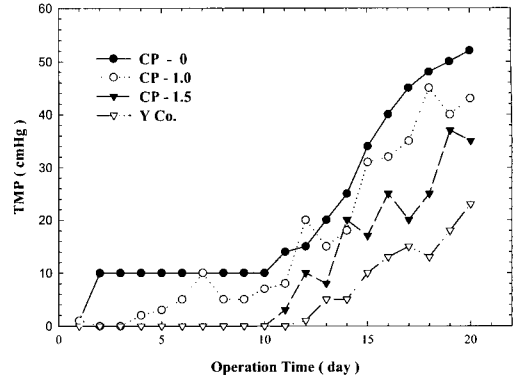


Fig. 5. Change of the transmembrane pressure (Operating Time : 20day).

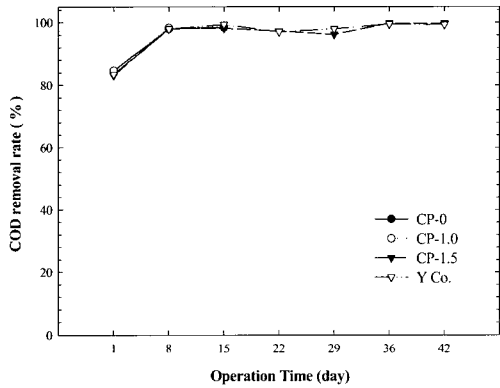


Fig. 4. Transient COD removal rate (%) of membranes.

실험 결과 막의 고유 저항값(R_m)은 CP-0가 $5.48 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ 였고, CP-1.5는 $3.55 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ 로 감소하였으며, 또한, CP-0의 접촉각 θ 는 125.5° 였으나 CP-1.0은 77.78° , CP-1.5는 61.1° 로 점차 감소하는 경향을 보여 첨가제에 따른 친수화 처리가 되었음을 확인할 수 있다.

3.2. 침지형 활성슬러지 분리막의 성능

Fig. 4은 공급되는 원수와 막을 투과한 투과 여액의 COD를 측정하여 나타낸 COD 제거율이다. MBR 장치를 가동하기 시작한 1일 시점에서의 제거율은 82% 정도로 낮았으나, 이것은 초기 공급된 원수가 반응조내에서 머무르는 시간이 짧았고, 이때의 MLSS가 다소 낮은 상태였기 때문에 기질이 충분히 분해되는데 필요한 조건을 만족치 못했고, 또한 F/M (기질/미생물)비가 낮았기 때문이다. 하지만, 기질이 반응조내에 머무는 시간이 충분해지면서 COD 제거율은 시료 모두에서 평균 98.8% 이상의 제거율을 얻었다.

Fig. 5와 Fig. 6은 시간에 대한 TMP와 유량의 변화를 각각 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이, 운전을 시작한지 약 10일경부터 각 시료 막들의 오염 현상이 일어나 TMP가 증가하였으나, CP-1.5와 Y사막의 TMP 증가 폭은 CP-0와 CP-1.0 비하여 작았다. 또한, Fig 6에서는 TMP가 증가하기 시작하여 14일경부터 CP-0와 CP-1.0의 유량이 큰 폭으로 감소하였고, 약 20일경에 막이 파손되는 결과를 얻었다. 그러나, CP-1.5와 Y사의 막은 TMP의 증가에도 불구하고

Table 3. Characterization of membrane and their permeation properties

Sample code	Addition of PVP ^a (wt.%)	Flux ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) J_w^b	Resistance (10^8m^{-1}) R_m^c	Contact angle ^d (θ)
CP-0	0	3280	5.48	125.5
CP-1.0	1.0	4740	3.79	77.78
CP-1.5	1.5	5050	3.55	61.1
Y Co.	-	4500	4.00	77.78

^a Degree of additive (wt%) ^b Deionized water flux (dead-end permeate). ^c The membrane resistance (R_m) was calculated by the measured deionized water flux (J_w). (ΔP : 0.5bar, η : 1 cP, membrane area : $21 \times 29.7 \text{ cm}$) ^d The average estimated error for θ was ± 0.04 .

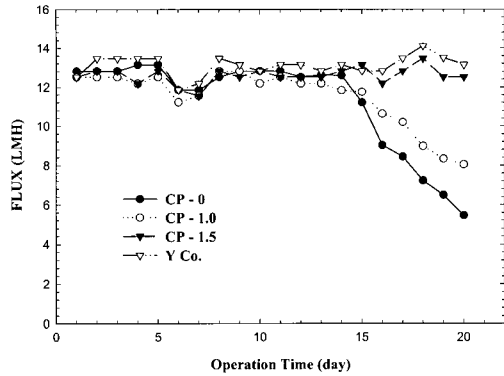


Fig. 6. Time course of the membrane flux.

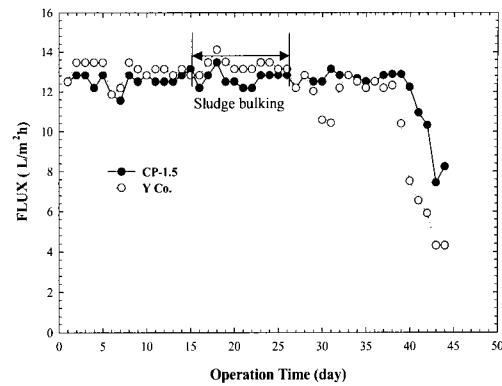


Fig. 8. Time course of the membrane flux before and after the sludge loading for CP1.5 and commercial membrane.

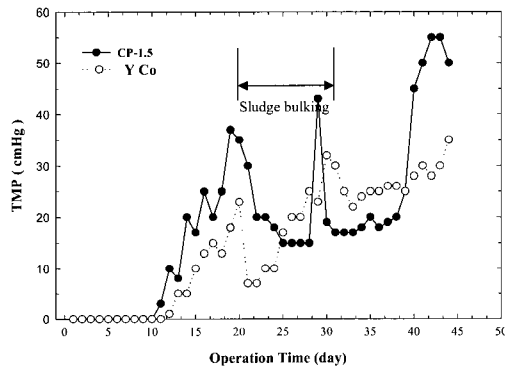


Fig. 7. Change of the transmembrane pressure before and after the sludge loading for CP1.5 and commercial membrane.

고 일정한 유량을 유지하였다. CP-0와 CP-1.0의 파손에 대한 원인은 크게 두가지로 판단된다. 첫째, 막의 제작과정에서 사용한 지지체를 셀룰로오스계통의 한지로 사용한 것으로 지지체 자체가 미생물의 당원으로써 사용될 수 있어 분해될 가능성, 둘째, 운전 시작 약 18일경부터 반응조내의 사상균이 증가하여 침전성이 악화되는 슬러지 벌킹 현상이 나타나 막의 오염을 가속화시킨 것에 기인한 것으로 판단된다. 슬러지 벌킹 현상의 원인은 매우 다양하며 크게 충격부하, 즉 유기물의 과도한 부하 및 용존 산소의 부족, 낮은 pH, 영양분의 불균형, 낮은 SRT 등이 있다. 슬러지 벌킹 현상은 종래 활성슬러지 공법에서 큰 문제점으로 지적된 것으로, 폭기조내 DO, pH, BOD부하, 영양분, 온도등이 정상적인 미생물의 성장에 부적합해서 실 모양의 미생물(사상균)이 많이 번식하든지 혹은 분산 성장단계에 있어 2차 침전조에서 침전되지 않고 팽화되는 현상으로 구체적인 원인을 파악하기에는 많은 어려움이 있다. 그러나, 일반적으로 MBR에서는

슬러지 벌킹에 대한 문제점이 거론되지 않고 있었다. Fig. 7과 Fig. 8은 CP-1.5와 Y사 막의 시간에 대한 TMP와 유량의 변화를 나타낸 것으로, 슬러지 벌킹현상이 나타난 이후, 반응조내의 MLSS를 낮춰 희석함으로써 TMP의 감소가 나타났으나, 유량은 큰 변화 없이 일정한 양을 유지하다가 운전 시작 38일경부터 TMP의 증가와 함께 유량이 크게 감소하며 CP-1.5와 Y사 막에서도 오염 현상이 나타났다. 이것은 CP-0와 CP-1.5의 경우와 비교하여 약 2배 이상의 시간경과 후에 나타난 것이다.

Fig. 9는 MBR 운전 시작 전 하수처리장에서 가지고 온 슬러지와 운전 중 정상상태 일때와 슬러지 벌킹 현상이 나타났을 때 반응조내 미생물을 채취하여 광학현미경으로 관찰한 슬러지 사진이다. Fig. 9(a)는 처음 슬러지를 채취하여 순유기간 중의 OM 사진으로 *Colurella*는 유입수 농도가 낮을 때 출현하는 생물이며, *Copepoda*는 절족동물문 갑각류에 속하는 것으로 처리수가 양호할 때 출현하는 생물이다. 운전 시작 전 채취한 슬러지와 합성폐수의 혼합하여 순유과정을 거치는 동안 다소 낮은 유입 부하량으로 인해 출현했으나, 운전 시작과 함께 그 개체수가 감소했다. (b)는 운전이 정상적으로 운전되고 있을 때 나타난 슬러지 사진으로 *Vorticella sp*는 몸통이 원형에 가까우며 몸체 반대측의 가지를 폴락에 고착 시킨다. 오탁에 강하고 BOD-SS 부하 0.2~0.7 kg까지에서도 나타나며, 처리수가 양호할 때 나타난다. 이들 생물군들은 특정한 하나의 군이 지배적이기보다는 다양한 종이 혼재하고 있었다. 그러나, 벌킹시 출현한 생물(c)는 *Sphaerotilus* 속에 속하는 것으로 대부분 *S. natans*이며, 폭기조내 다량으로 나타났다. 이 슬러지는 폐수의 곰팡이라고도 불리는 것으로 1×2~6 μg의 원통상

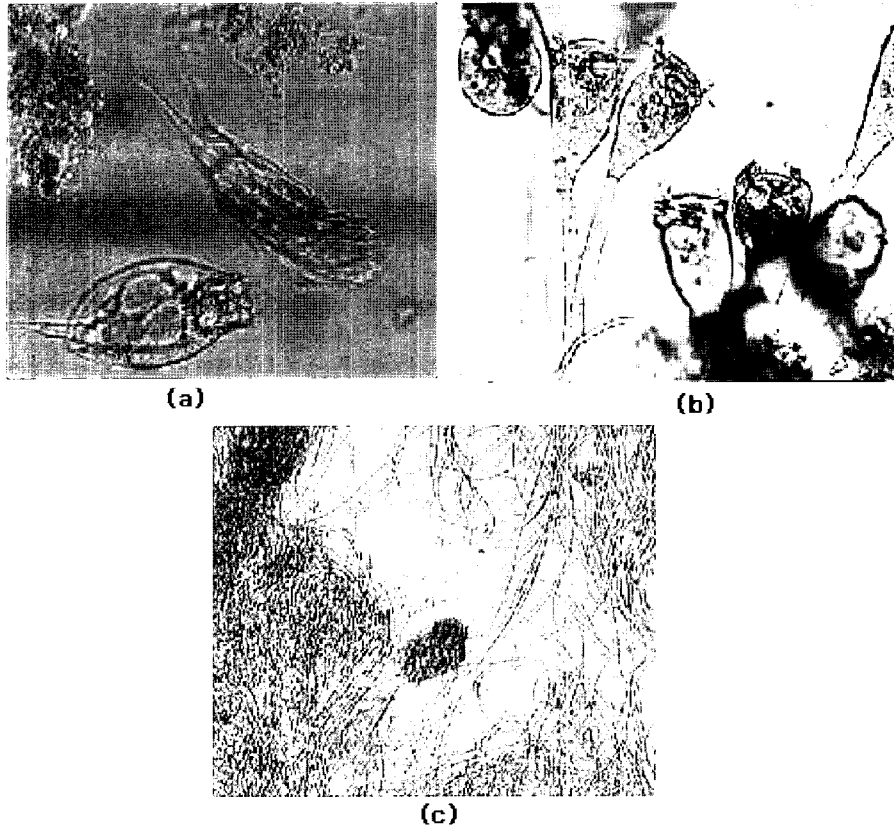


Fig. 9. Microorganism found in the bioreactor (a) before MIBR operation (*Colurela*, *Copepoda*), (b) normal operation (*Vorticella Sp.*) and (c) sludge bulking (*Sphaerotilus*).

간균으로 된 사상체로써, 절대 호기성 세균이긴 하나 광범위한 DO 환경에서도 증식할 수 있다. 대표적인 슬러지 별킹 원인 생물로서 본 속이 우점화되면 침강성이 약화되어 슬러지 부피 지수(SVI)가 400 이상으로 되는 수가 많다. SVI는 일반적으로 폭기조에서 성장한 미생물이 2차 침전지에서의 침강 농축성을 나타내는 지표로서 폭기조 혼합액 1 L를 30분간 침강시킨 후 1 g의 슬러지로 형성시 차지하는 부피를 나타내는 것으로 종래 활성슬러지 공법에서는 SVI가 50~150 일 때 침강성이 양호하며, 200 이상이면 슬러지 별킹이 일어나는 것으로 알려져있으나 절대적인 값은 아니다. 본 실험 중에서도 약 18일경부터 사상균들이 관찰되었고 약 30일 경부터 차츰 사라졌다가 40일경부터 다시 나타나기 시작했다. Fig. 10은 SVI를 시간에 대한 변화값으로써 나타냈으므로 약 18일경부터 SVI값도 증가되어 별킹현상을 확인할 수 있었다. 별킹현상이 발생한 활성슬러지는 그 사상균의 특성 때문에 단위 질량당 차지하는 표면적이 정상상태 슬러지보다 크다[11]. 따라서, 사상균이 번성한 활성슬러지

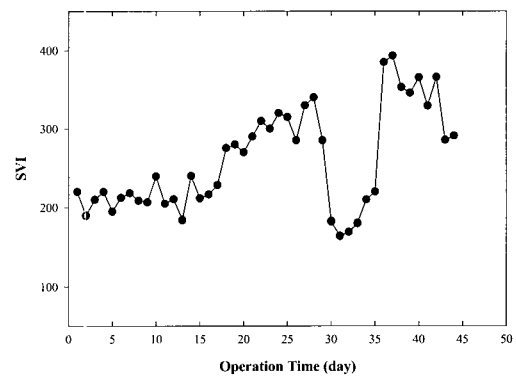


Fig. 10. Variation of SVI with time.

가 형성하는 케이크 층은 정상상태 슬러지가 만들어 내는 케이크층보다 조밀하다. 결과적으로 케이크층을 형성하여 세공이 더욱 작아지게 되어 공극률이 적어지게 된다. 이런 현상이 관찰되는 동안에 막의 오염현상과 유량 변화를 보면 약 10일경부터 CP-0, CP-1.0은 오염이 진행되었고, 사상균이 발생한 18일경부터

Table 4. Flux and Total Resistance of membrane as a function of filtration time

Sample code	Time(day)		11		13		15		17		19	
	J_s^a	R_t^b	J_s	R_t	J_s	R_t	J_s	R_t	J_s	R_t	J_s	R_t
CP-0	12.83	52.3	12.62	75.9	11.21	145.3	8.45	255.0	6.5	368.4		
CP-1.0	12.51	30.6	12.13	59.2	11.75	126.3	10.2	164.3	8.34	229.7		
CP-1.5	12.51	11.5	12.51	30.6	13.15	61.9	12.83	74.7	12.51	141.8		
Y Co.	13.15	1.8	12.83	18.7	12.83	37.3	13.46	53.4	13.5	63.9		

^a Flux(L/m²h) of synthetic wastewater. ^b The total resistance during the filtration of synthetic wastewater was calculated by the flux (J_s) : $\times 10^{11}m^{-1}$

TMP의 증가와 유량의 급격한 감소를 가져왔다. 정상 상태로 운전되는 동안의 반응조 미생물은 Fig. 9(a) (b)와 같은 슬러지로 막 표면에 부착하기보다 반응조 내를 부유하고, 공경 크기보다 작은 미생물들이 공경을 차츰 막다가 슬러지 별킹시에는 Fig. 9(c)에 나타난 실 모양의 사상균들이 우점화로 나타나면서 점도의 증가와 막의 표면에 사상균이 부착되면서 오염이 가속화 되는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 상대적으로 소수성이며, 공경 크기가 작은 CP-0와 CP-1.0에서 먼저 나타났다. 이후 별킹 현상이 지속되는 기간동안 CP-1.5의 TMP가 Y사막보다 높았으나, 유량의 차이는 거의 없었고, 30일을 전후하여 별킹 현상이 점차 줄어들면서 CP-1.5의 TMP가 Y사막 보다 낮아졌고, 유량도 다소 높은 것으로 나타났다. 이것은 별킹 현상으로 인한 공경의 막힘 현상이 어느 정도 해소되면서 공경 크기가 큰 CP-1.5의 유량의 회복이 빠른 것으로 판단된다. 두번째 별킹 현상이 나타나기 시작한 40일경부터 TMP의 급격한 증가와 유량의 감소가 CP-1.5와 Y사막에서 나타났다. 막 오염이 심각한 것은 미생물 세포들의 소수성 성질에서 기인한다. 즉, 활성 슬러지가 만드는 케이크층은 소수성을 띄고 있으므로, 여과액인 물의 흐름을 제한하게되며, 또한 슬러지들은 소수성 상호작용에 의해 케이크층이 보다 조밀하고 단단하게 형성되어진다. 따라서, 소수성의 케이크층은 소수성인 분리막과 결합력이 더 강하므로, 상대적으로 소수성인 CP-0에서 막 오염이 제일 먼저 나타난 것으로 설명할 수 있다.

이상의 실험들을 통해 확인된 결과는 침지형 활성 슬러지 막분리 공정에 있어 막의 오염 현상은 첨가제 첨가로 인한 막의 공경 크기의 변화 즉 분리막 표면 뿐 아니라, 운전 중의 반응조내의 환경에 영향 즉, 활성슬러지 플록 및 여과 용액 사이의 상호관계에 영향을 받는 것으로 판단된다. 활성슬러지 플록은 여러 종류의 박테리아와 고분자 물질들, 무기염, 세포 파괴물 등으로 이루어져있으며, 이들 중에서 고분자 물질들을

통칭하여 ECP(Extra Cellular Polymer)라 부르며 활성 슬러지 플록의 내외부에 존재하고 있다. ECP는 미생물의 세포벽에 비교적 단단하게 부착되어 있는 Capsular layer 또는 세포를 영성하게 둘러싸고 있는 slime layer를 구성하고 있다[12]. 결국, MBR에서의 막 여과 특성은 반응조 혼합액의 Soluble Microbial Products(SMP) 및 사상균들이 차지하는 비율과 미생물의 모양 및 크기와 막 자체의 친수성 정도에 따른 케이크층 및 젤 층의 형성에 의한 TMP상승과 막 투과 유속의 감소에 의해 결정되어 진다고 할 수 있다. 기존의 막 결합형 활성슬러지 시스템의 장점 중 하나로 슬러지 별킹에 의한 유출수질의 악화 방지와 안정적인 시스템 운영이 흔히 거론되고 있으나, 본 연구에서 나타났듯이 슬러지 별킹이 발생하면 유량의 감소를 유발하므로, 막 결합형 활성슬러지 시스템을 운영할 때에도 기존의 처리 공정에서처럼 슬러지 별킹이 발생하지 않는 성장 조건과 환경을 유지하는 것이 막의 수명과 안정적인 유량을 유지하는데 중요하다고 할 수 있다.

3.3. 막의 여과 저항

첨가제의 양에 따른 막의 여과 저항은 초기 오염 현상이 나타나 TMP가 증가하기 시작한 10일경부터 각 시간에 대한 투과 유속(J_s) 변화량과 이때의 막에 작용하는 TMP를 측정하여 식(1-3)를 이용한 총 저항값(R_t)을 Table 4에 나타냈다. Table 3과 Table 4에서 얻어진 R_m 과 R_t 값을 이용하여 시간 변화에 대한 R_c 의 값을 Fig. 11에 나타냈다. 각각의 시료 모두 시간이 증가함에 따라 투과 유속의 감소와 함께 총 저항값(R_t)은 증가하였고, 첨가제의 양에 따라 비교해보면, R_m 의 값의 순서인 CP-0 > CP-1.0 > CP-1.5와 동일하게 R_t 값도 CP-1.5에서 가장 작았다. R_c 의 증가는 Fig. 7과 Fig. 8에서 나타난 것과 같이 TMP의 증가와 투과 유속이 감소되는 원인으로 나타났다. 즉, Table 3에 나타나있는 R_m 값과 비교할 때 막의 주된 총

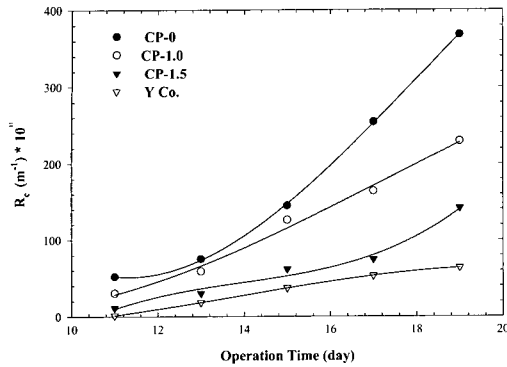


Fig. 11. Increase of total cake layer resistance, R_c , as a function of operation time.

여과 저항은 R_c 에 의한 것으로 나타났다. CP-1.5의 경우 R_c 의 증가폭이 Y사막과 비슷한 것으로 첨가제는 막을 친수화시키고 동시에 여과 저항을 낮출 수 있고 일정한 투과 유속도 유지할 수 있는 것으로 나타났다.

4. 결론

침지형 활성슬러지 막공법에 적용하기 위해 PVC를 이용하여 상전환 방법으로 만들어진 평막과 상업적으로 이용되고 있는 막의 특성 및 투과 성능의 비교 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공경 형성제로써 PVP의 첨가량이 증가할수록 공경 크기가 증가하였고, 또한 상대적인 친수화 정도의 확인을 위해 접촉각을 측정한 결과, 본 실험 범위에서는 첨가제의 양을 1.5 wt%로 했을 경우가 최적으로 나타났다.
- 2) 투과 유속을 감소시키는 막의 저항은 농도 분극에 의한 저항(R_c)값이 지배적이었으며, 첨가제의 양이 증가할수록 저항값은 작아졌다. 슬러지의 소수성 표면과 분리막 사이의 소수성 상호작용에 의한 결합이 R_c 값의 증가를 가져온 결과이다. 따라서, 활성슬러지의 용존성 물질이 소수성이 강한 분리막에 더 흡착된 것으로 판단된다.
- 3) MBR 실험에 사용된 4개의 시료용 막의 평균 투과 유속은 평균적으로 12 L/m²h였고, COD제거율은 98.8% 이상으로 나타났다. 상대적으로 친수성을 나타내며 공경의 크기가 큰 CP-1.5의 막이 다소 높은 투과 유속을 보였다.
- 4) 정상 상태에서 출현하는 미생물은 반응조내를 부유하면서 유기물을 분해하지만, 슬러지 벌킹 현상이 발생시 출현하는 사상균들은 정상 상태 미생물보다 상대적으로 많은 양이 막의 표면에 부착하기 때문에 막의 오염을 가속화시키는 것으로 판단된다. 따라서,

기존에 MBR장치의 장점 중의 하나로, 벌킹으로 인한 유출수질의 악화 방지와 안정적인 시스템 운영이 흔히 거론되었으나, 슬러지 벌킹이 발생하면 투과 유속의 감소를 유발하므로, 막 결합형 활성슬러지 시스템을 운영할 때에도 기존의 처리 공정에서처럼 슬러지 벌킹이 발생하지 않는 성장 조건과 환경을 유지하는 것이 막의 수명과 안정적인 유량을 유지하는데 중요하다 할 수 있다.

감사의 글

본 논문은 2001년도 한양대학교 교내일반연구비의 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. C. Visvanathan, B. S. Yang, S. Muttamara, and R. Maythanuktraw, The 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, Seoul, Korea, 1461 (1997)
2. S. Elmaleh, and L. Abdelmoumni, *J. Membrane Sci.*, **131**, 261-274 (1997)
3. C. Chiemchaisri, and K. Yamamoto, *Wat. Sci. Tech.*, **28**, 325-333. (1993a)
4. M. Barger and R.P. Carnahan, *Desalination*, **83**, 3-33 (1991)
5. I. Chang, K. H. Choo, S. H. Yoon, and C. H. Lee, Proceedings of Korea-Australia Joint Symposium, Seoul, Korea, April, 231-246 (1994)
6. V. J. Boreo et al, *Wat. Sci. Tech.*, **23**, 1067-1076 (1991)
7. A. G. Gristina, M. Oga, and L. X. Webb, *Science*, **228**, 990-993 (1985)
8. R. C. W. Berkekey, J. M. Lynch, J. Melling, P. R. Rutter, and B. Vincent, "Microbial adhesion to surface", 97-98, Ellis Horwood, Chichester, UK. (1980)
9. L. F. Melo, T. R. Bott, M. Fletcher, "Biofilms- Science and technology", 69-71, Kluwer Academic Publisher. (1992)
10. H. Mulder, "Basic principle of membrane technology", 447-451, Kluwer Academic Publishers. (1996)
11. K. Mudrack, and S. Kunst, "Biology of sewage treatment and water pollution control", 105-110, Ellis Horwood, Chichester. (1986)
12. I. W. Sutherland *Adv. Microbiol. Physiol.*, **8**, 143-213, (1972)