

생물학적 막분리 공정에서 수동흡착 상태에서의 유기물 유입 부하에 따른 소수성 막의 오염도 분석

Analysis of Hydrophobic Membrane Fouling on the COD Loading Rates at the State of Passive Adsorption in Membrane Bioreactor

박태영 · 최창규*[†]

Tae-Young Park · Changkyoo Choi*[†]

충남대학교 환경공학과 · *광주과학기술원 글로벌담수화연구센터

Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

*Global Desalination Research Center, Gwangju Institute of Science and Technology

(Received November 3, 2014; Revised March 23, 2015; Accepted March 30, 2015)

Abstract : This paper investigated the membrane fouling potential at the state of passive adsorption which is no permeation with the test modules on COD (Chemical oxygen demand) loading rates, examined the recovery rate and resistance on membrane fouling by three cleaning manners of hydrophobic membrane in a bioreactor. The results showed that high COD loading led to the increase of extra-cellular polymeric substances and filtration resistance. The permeability resistance from 1st day to 63rd day was getting increased, however, the value of permeability resistance after 63th day during the operation period was almost same level at three COD loading rates, it was due that the biomass adhesion on membrane surface at the state of passive adsorption reached to the critical state. Also, the final recovery rates after three cleaning manners were 78%, 72% and 69% at the COD loading concentrations of 250 mg/L, 500 mg/L and 750 mg/L respectively, and then recovery rate by physical cleaning at Run 2 and Run 3 was decreased after 40th day, it proved that biomass cake, which is not easily removed, was formed on the membrane surface because of high COD loading rate and EPS concentration.

Key Words : Membrane Fouling, Passive Adsorption, Extracellular Polymeric Substances, Filtration Resistance, Recovery Rate

요약 : 본 연구는 소수성 막 재질에 대한 막오염도를 평가하고자 수동흡착의 개념을 도입하여 정상운전을 위한 막 모듈 외에 수동흡착 시험용 막 모듈을 설치하여 유출을 시키지 않은 상태에서 막 표면에 부착되는 미생물에 의한 막오염 정도를 분석함으로써 소수성 막오염 잠재성을 평가하고자 하였으며, 이때 운전조건으로 유기물 유입부하를 변화시켜 평가하였다. 이와 더불어 오염된 멤브레인을 세 가지 세정방법(두가지 물리적 세정과 화학적 세정)을 통해 막 세정 전후의 막오염 회복률을 평가하였다. 막오염 평가인자로는 반응조 내 MLSS 농도와 EPS 농도를 조사하였으며, 여과저항 값을 산정하여 막오염 전과 후, 세정 3단계 전과 후를 비교 평가하였다. 실험 결과로서, COD 농도가 750 mg/L인 가장 높은 부하량 조건에서 반응조 내 EPS 농도와 수동흡착 시험용 멤브레인의 여과저항 값이 가장 높게 나타났다. 또한 여과저항 값이 초기 운전 시작 후 차이를 보였지만 60일 이후의 최종 여과저항은 거의 일정하게 나타났는데, 이는 막 표면에 부착된 미생물량이 임계점에 이르러 수동흡착만으로는 더 이상의 막오염은 진행되지 않은 것으로 판단된다. PAds 상태에서 유기물 유입부하에 따른 오염된 막의 세정 전후의 여과저항 측정 결과에서는 3단계 세정 후 평균 회복률이 각각 Run 1이 78%, Run 2가 72%, Run 3가 69%로 유기물 부하가 높을수록 회복률이 떨어지는 것으로 나타났으며, 반면에 물리적 세정에 의한 회복률이 40일 경부터 Run 2와 Run 3의 물리적 세정에 의한 회복률이 낮아지는 것으로 보아 높은 유기물 부하로 인한 막표면의 케이크 형성으로 막오염이 심화된 것으로 판단된다.

주제어 : 막오염, 수동흡착, 막오염물질, 여과저항, 회복률

1. 서론

MBR (membrane bioreactor) 공정은 멤브레인을 통한 체거름 기작을 이용하여 기존의 공법보다 완벽한 고액분리가 가능하며 긴 SRT (solid retention time)으로 인하여 높은 MLSS (mixed liquid suspended solid) 유지 할 수 있으며 잉여 슬러지 발생량을 감축시켜준다.¹⁻³⁾ 또한 처리효율이 확실하며 공정의 안정성과 신뢰성이 높고 유지 관리가 간단하고 침전지의 불필요로 공정의 콤팩트화(compact)가 가능하다.⁴⁾

그러나 이러한 MBR 공정의 많은 장점에도 불구하고 현

장적용에 장애요인으로 작용하는 이유는 막(membrane) 공극의 막힘 현상(fouling)이 발생하여 투과율(flux) 저하됨에 따라 잦은 물리적/화학적 세정과 막 교체 주기가 단축한다는 것과 막오염을 저감하기 위해 강력한 브로워(blower)를 작동시킴으로써 많은 유지관리 비용이 발생하기 때문이다.^{5,6)} 이에 따라 막오염에 대한 영향 인자를 토대로 막의 운전조건과 여과 대상의 물리화학적 특성 그리고 분리막 자체의 특성 등에 대한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 막오염 인자를 효과적으로 제거하기 위한 막 세정 방법에 대한 연구도 다수 발표되어 왔다.^{7,8)}

[†] Corresponding author E-mail: simonchoi@gist.ac.kr Tel: 062-715-2580 Fax: 062-715-2584

선행된 막오염 연구들은 막의 운전조건(유입수 및 미생물량 농도, 운전방법 등)에 따른 오염물질 거동과 오염된 막에 대한 오염물질 특성 분석 및 세정에 따른 복원률에 대한 연구가 대부분이며, 시험에 사용되는 막은 성능검증에 사용된 오염된 막을 주로 사용하였다.^{9,10)} 하지만, 이러한 연구들은 운전 과정에서 다양한 변수들을 가지고 있기 때문에 막재질 자체의 오염도를 평가하여 비교하기에는 명확한 원인을 제시하기가 어려웠다. 이러한 문제에 대한 객관성을 높이기 위해 본 논문에서는 수동흡착(passive adsorption, PAds)의 개념을 도입하여 연구를 진행하였다.¹¹⁾

수동흡착에 의한 막오염 평가는 시험에 사용되는 막은 투과를 시키지 않고 반응조 내에 침착한 상태에서 시간에 따라 막 표면에 부착하는 미생물에 의한 막오염도를 측정하는 것이다. 정상 운전을 위한 막모듈은 별도로 설치하여 정상 상태에서의 결과를 얻으면서 막 재질에 대한 막오염 평가를 함께 도모하고자 하였다. 이로 인해 각기 다른 막 재질에 따라 동일한 조건에서 막오염을 평가함으로써 막이 가지고 있는 잠재성을 비교/평가할 수 있을 것이다.¹²⁾

따라서 본 연구에서는 수동흡착에 의한 막오염 평가방법을 표준화하고, 우선적으로 소수성 PE (polyethylene) 재질의 MF (microfiltration) 막을 대상으로 반응조의 운영조건 중 막오염에 가장 영향을 크게 미치는 유입수의 유기물 부하를 변화시켜 미생물의 막표면 부착에 기인하는 막 오염도를 여과저항을 통해 검증하고자 하였으며, 물리적/화학적 막세정 방법에 의한 여과저항 회복률을 평가하였다.

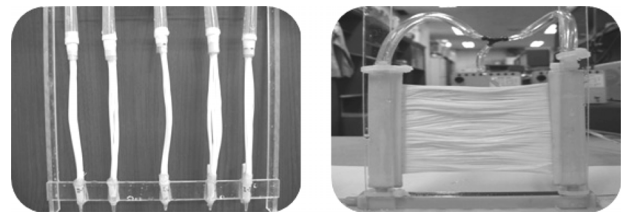
2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험장치

Fig. 1과 같이 Lab scale 규모의 반응조 3개를 동시에 운전하였고 반응조의 유효용적은 10 L(총 용적 15 L)이었으며, 별도의 교반장치 없이 포기에 의해 자연교반이 이뤄지도록 하였다. 본 연구에 사용된 멤브레인은 Econity사의 PE 재질의 소수성 중공사(hollow filter)막으로 세부 제원은 Table 1

Table 1. The specification of membrane module

| | Membrane for PAds | Membrane for operation |
|--|-------------------|------------------------|
| Type | | hollow fiber |
| Material | | polyethylene |
| Hydro-property | | hydrophobic |
| Pore size (μm) | | 0.45 |
| Length (cm) | | 10 |
| Effective surface area (m ²) | 0.01 | 0.11 |
| Flux (L/m ² /hr) | 0 | 30 |



(a) module for passive adsorption (b) module for operation

Fig. 2. The membrane modules for PAds and operation.

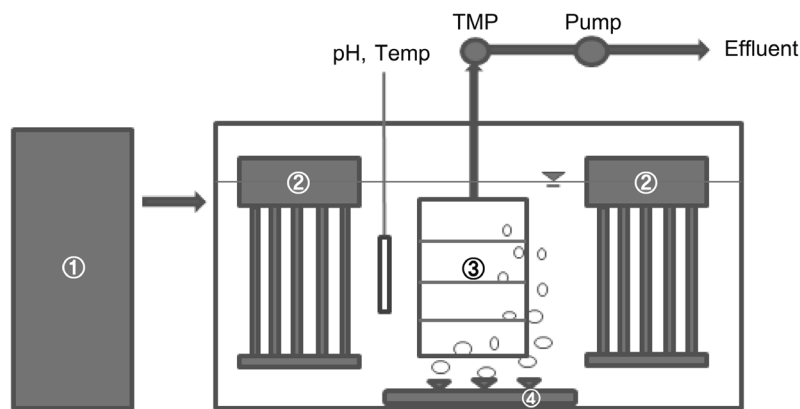
에 나타내었다.

막 재질에 따른 오염도를 평가하기 위한 PAds 측정용 막 모듈은 10개의 bundle을 하나의 모듈에 연결하여 설치하였으며 공기 방울(air bubbling)에 의한 미생물의 막표면 부착 영향을 최소화하기 위해 시험용 모듈과 포기장치와의 거리를 10 cm 이상 두었다. Fig. 2는 실제 사용된 막 모듈의 사진으로 (a)는 PAds 측정을 위한 모듈이며, (b)는 정상운전을 위한 연속투과막이다.

2.2. 실험방법

모든 반응조의 온도는 20~25°C, pH 7.5~8.0로 유지하였으며, 산기기를 통해 DO 농도를 5~7 mg/L를 유지하였다. 연속 투과막의 초기 투과플럭스는 30 LMH (L/m²/hr)로 설정하고 간헐 흡입방식(7분 운전, 3분 정지)으로 운전하였다.

실험에 사용된 점종 슬러지는 C시의 하수처리장 포기조에서 채취하여 7일간의 합성폐수로 적응시킨 후 사용하였고, 이



① Feed Tank, ② Membrane module of PAds, ③ Membrane module of operation, ④ Air diffuser

Fig. 1. MBR process schematic.

Table 2. Chemicals and concentration in a influent

| | Run 1 | Run 2 | Run 3 |
|--|-------------------------------|-------|-------|
| CODcr (mg/L) | 250 | 500 | 750 |
| CODcr loading rates (kgCODcr/m ³ /day) | 0.67 | 1.30 | 2.00 |
| NH ₄ ⁺ -N (mg/L) | | 20 | |
| PO ₄ ³⁻ -P (mg/L) | | 4 | |
| NaHCO ₃ (as Alkalinity) | | 150 | |
| MgSO ₄ · 7H ₂ O, FeSO ₄ · 7H ₂ O, CuCl ₂ · 2H ₂ O, ZnSO ₄ · 7H ₂ O, NiSO ₄ · 6H ₂ O, CaCl ₂ · 2H ₂ O | A little for inorganic matter | | |

때 MLSS의 농도 범위는 약 8,000~13,000 mg/L 범위에서 유지하였다. 슬러지는 농도 측정을 위한 주 1회 샘플채취와 반응조 벽면에 부착 성장하는 슬러지 외에는 인발하지 않았다. 반응조의 탄소원 공급은 glucose (C₆H₁₂O₆)를 이용하였고, 이를 통해 각 반응조의 COD 유입농도를 250 mg/L (Run 1), 500 mg/L (Run 2), 750 mg/L (Run 3)로 달리하여 운영하였다. 이 밖에도 질소성분을 위해 ammonium sulfate ((NH₄)₂SO₄)를 인 성분을 위해 potassium phosphate (KH₂PO₄)를 사용하였다. 자세한 합성폐수에 사용한 약품과 유입수 성상은 Table 2와 같다.

2.3. 여과저항 및 EPS 측정 방법

PADs에 따른 분리막의 여과저항 측정을 위해 흡입펌프와 (Peristaltic pump, Cole Parmer, USA), 압력계(Vacuum Gauge, YJN, Korea)를 사용하였다. 시험용 bundle은 모듈에 설치하기 전에 초기저항(R_i)을 측정한 후 시험용 막 모듈에 연결하여 반응조에 침적하였고, 시험용 막모듈에서 한주에 하나의 bundle을 분리하여 여과저항(R_f)을 측정하였다. 오염된 막은 물리적 세정으로 세척(Rinsing), 역세척(Backwashing)을 실시하고 화학적 세정(Chemical cleaning)을 거쳐 3단계의 세정과정을 통해 각각의 여과저항을 flux = 10, 12.5 m³/m²/day에서 측정하여 산술평균한 결과를 통해 회복률을 조사하였다. 이 때 여과저항은 다음 식(직렬여과저항모델)을 이용하여 산출하였다.¹³⁾

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c + R_f)} \quad (1)$$

- 여기서, J : permeate flux
- ΔP : trans membrane pressure
- μ : viscosity of permeate
- R_m : intrinsic membrane resistance (R_m=R_i+R_o)
- R_c : cake layer resistance
- R_f : fouling resistance

세정방법에서 1단계 물세척은 비이커에 500 mL의 DI (deionized water)를 담아서 막을 넣은 상태에서 흔들어 터는 방식으로 세정을 하였고, 2단계 역세척은 500 mL의 DI를 4.16 mL/min의 속도로 역송하여 세정하였으며, 마지막 단계는 화

Table 3. Cleaning methods of membrane

| Cleaning methods | Volume (mL) | Time (min) | Cleaning water |
|-------------------|-------------|------------|-----------------|
| Rinsing | 500 | 5 | deionized water |
| Backwashing | 500 | 20 | deionized water |
| Chemical Cleaning | 500 | 120 | 0.05% NaOCl |

학세정으로 0.05% NaOCl 용액 500 mL에 60 rpm으로 교반하는 상태에서 2시간 동안 막을 침적하였다. 3단계의 막세정 방법에 따른 세정액 농도 및 양은 Table 3과 같다.

EPS (Extracellular polymeric substances)는 반응조 내에서 채취한 혼합액과 각 세정단계에서 사용한 세정액(cleaning water)을 통해 실험하였다. 반응조 내 혼합액과 세정액을 원심분리한 뒤 상등수의 여과액을 이용하여 측정된 sEPS (soluble EPS)를 측정하고, 남은 침전물에 0.85% NaCl을 채운 뒤 가압 멸균기를 거쳐 원심분리에 의한 상등수를 다시 0.45 μm 여지로 통과시켜 얻어진 투과액으로 분석한 eEPS (extracted EPS) 값을 더하여 total EPS를 산정하였다. 이때, 단백질은 Bio-Rad Protein Assay Kit를 사용하여 Lpwy method¹⁴⁾에 의한 방법으로 측정하였으며, 탄수화물은 페놀-황산법¹⁵⁾을 사용하여 분석하였다. MLSS 농도는 standard method¹⁶⁾에 준하여 105℃ 범위에서 건조하여 총 고형물농도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

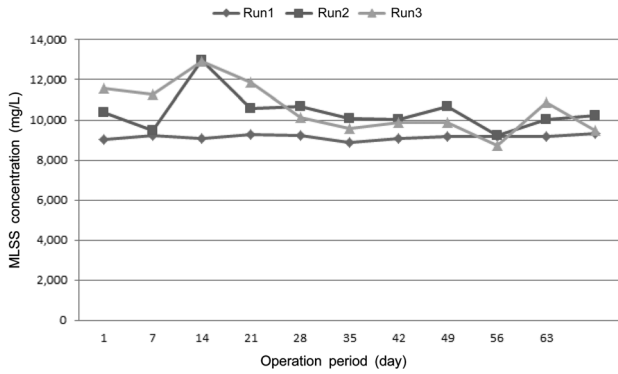
3.1. 유기물 유입부하에 따른 EPS 및 MLSS 농도 변화

유기물 유입부하에 따른 멤브레인의 PADs에 의한 막오염도에 영향을 미치는 인자로 추정되는 MLSS 및 EPS와의 관계를 알아보기 위해 조사한 결과는 Fig. 3과 같다.

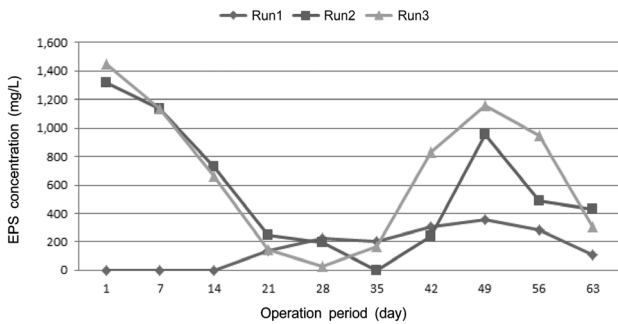
1일차의 MLSS 농도를 살펴보면 Run 1은 9,020 mg/L, Run 2는 10,400 mg/L, Run 3는 11,600 mg/L로 차이를 보였는데, 이는 실험에 사용된 미생물이 7일간 합성폐수로 순응시킨 동일한 MLSS 농도의 미생물로서 초기 MLSS 변화는 유입부하에 따른 영향으로 보여진다.

유입 부하가 가장 적은 Run 1의 경우 반응조 운영기간 내 큰 변화 없이 평균 약 9,000 mg/L의 일정한 MLSS를 유지 하였다. 반면 비교적 COD 유입부하가 높은 Run 2와 3에서는 9,000~13,000 mg/L까지 큰 폭의 MLSS 변화를 나타냈으며, 운전시작 후 약 20일경부터 점차 변화폭이 줄어들면서 평균 MLSS 농도가 9,000~10,000 mg/L 범위에서 안정화되는 경향을 보였다. 반응조 내에서의 별도 슬러지 인발이 없었음에도 불구하고 MLSS 농도가 일정하게 유지된 것은 분해 가능한 유기물로 구성된 합성폐수를 사용하였고 분해가 정상상태에 도달하여 초기 MLSS의 증가 혹은 감소를 보이다가 점차 안정화되는 추세를 보였다.

EPS 농도 변화는 Run 1의 경우 운전시작 후 14일 이후에 약 150 mg/L 가량 발생하기 시작하여 49일경에 최대 335 mg/L 가 증가하였으며, 이후 63일까지는 다시 감소하는 경향을 보였다. 유입부하가 가장 큰 Run 3의 경우 운전시작



(a) MLSS concentration during operation period



(b) EPS concentration during operation period

Fig. 3. MLSS and EPS concentration curves on three COD loads.

후 1일째부터 약 1,300 mg/L의 농도를 보였고 이후에도 큰 변화폭으로 증감을 반복하였으며, 각 운전조건별 평균 EPS 생성량이 Run 1에서 160 mg/L, Run 2에서 600 mg/L, Run 3에서 680 mg/L로 유기물 부하가 증가함에 따라 막 오염 물질의 EPS의 생성이 증가되는 경향을 보였다.

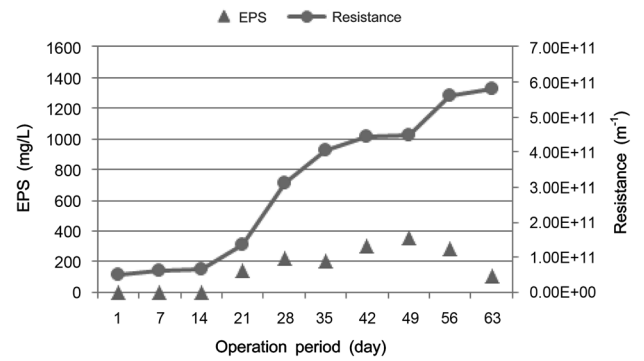
Run 1과 Run 2의 경우 유기물 유입부하의 농도는 2배지만 EPS 농도는 3.7배였고, Run 3의 경우 Run 2와 큰 차이를 보이지 않은 것으로 보아 Run 1이 상대적으로 반응조 내 막오염 물질의 농도가 매우 낮은 상태로 유지된 것으로 나타났다. 또한, Run 1에 비해 Run 2와 Run 3의 경우 초기에 높은 EPS 농도를 보였는데, 이는 높은 유기물 농도로 인해 초기 용해성 상태의 EPS가 다량 존재하다가 시간이 경과함에 따라 기질로 활용되었기 때문으로 판단된다. 모든 조건에서 35일 이후에 EPS 농도가 증가하였다가 49일을 기점으로 다시 감소하는 경향을 보였는데, 이는 유기물 유입 부하에 따라 농도변화의 차이는 있지만 연속적으로 반응이 지속되는 한 반응조 내에서 EPS 농도는 축적과 소모가 반복적으로 일어난다는 사실을 입증하였다.

또한, Run 1, 2, 3에서 동일하게 49일까지 EPS 농도가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였는데, 이는 EPS 중에서도 sEPS (soluble EPS)보다는 eEPS (extracted EPS)가 높았고 그 중에서도 단백질이 90% 이상을 차지하였다. 단백질은 특성상 점도가 높아 미생물체에 부착 성장하는 특징을 가지고 있어 일정 기간 동안 부착 성장하다가 기질로 이용되었을 가능성이 높다. 따라서, 실험이 지속될 경우 성장과 분해로 증가와 감소를 반복적으로 보일 것으로 사료된다.

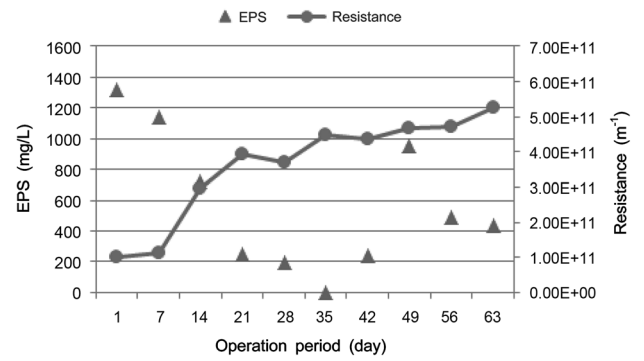
3.2. COD 농도에 따른 membrane fouling

수동흡착 시험용 막모듈의 침지 전 측정된 초기 저항(initial resistance, R_i)과 침지 후 오염된 막의 여과저항(final resistance, R_f)의 차로 나타난 것으로 Fig. 4와 같다.

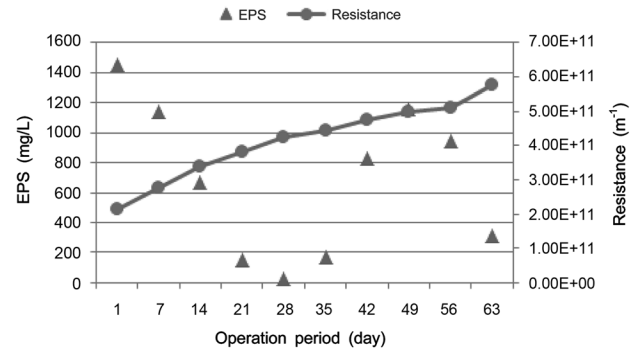
유기물 부하에 따른 평균 여과저항은 Run 1은 3.07E+09, Run 2는 3.62E+09, Run 3는 4.14E+09로 유기물 부하가 높아질수록 여과저항이 커지는 것으로 나타났으며, 다른 논문¹⁷⁾에서 유입 유기물 부하와 막오염 물질의 생성, 여과저항이 서로 비례 관계를 갖고 있음을 보고한 결과를 감안할 때, 유기물 부하가 단순히 막 표면에 달라붙는 막오염 물질의 증가와도 직접적인 연관성이 있으며, 이로 인해 막 여과저항을 높였음을 알 수 있었다. 또한, 막 여과저항의 상승은 투과 Flux의 감소로 이어져 높은 막세정 빈도를 가져오고 운영비의 상승으로 이어질 수 있음을 예상할 수 있다.



(a) Run 1



(b) Run 2



(c) Run 3

Fig. 4. The variation of EPS concentration and permeability resistance during the operation period.

세부적으로 살펴보면, 1일차 저항은 Run 1이 5.18E+10, Run 2가 9.89E+10, Run 3가 2.15E+11로 유입부하가 높을수록 여과저항도가 높은 경향을 보였다. Run 1의 경우 초기 EPS가 검출되지 않은 2주 동안은 여과저항이 소폭(약 20%) 증가하다가 EPS 농도가 139 mg/L로 증가한 21일경에 여과저항이 거의 2배 가량 증가하여 EPS가 여과저항을 높인 주 오염물질로 추정되었다. 반면 Run 2와 Run 3의 초기 EPS의 농도는 1,300 mg/L, 1,450 mg/L로 큰 차이를 보이지 않았으나 여과저항에서는 2배 이상의 차이를 나타냈는데 이는 운전 초기 MLSS 농도가 Run 2는 9,500 mg/L~10,500 mg/L 범위를 보인 반면 Run 3는 11,000 mg/L~11,500 mg/L로 비교적 높아 보다 많은 미생물이 막표면에 부착한 것으로 판단된다.

한편 Run 1에서는 21일 경과 55일경에서, Run 2에서는 14일과 63일경에서 각각 두 번의 급격한 여과저항 증가를 보였으며, Run 3는 운영기간 중 일정하게 여과저항이 증가하는 경향을 보였는데, 이는 COD 500 mg/L 이하에서는 상대적으로 미생물량이 적어 일정기간 동안 미생물이 표면에 부착하다가 이후 농축되는 현상을 보인 것으로 추정되며, 높은 COD 유입부하에서는 다량의 미생물량으로 인해 부착과 농축과정이 일정시간 동안 동시다발적으로 일어난 것으로 판단된다.

또한, Run 1의 경우 42일에 첫 번째 여과저항의 변곡점(bending point), 즉 상승하다가 안정화되는 시점이 나타났으며, 곡선의 형태상 막의 임계상태로 예상되는 두 번째 변곡점은 63일 이후에 나타날 것으로 예상되었다. Run 2에서도 35일경에 첫 번째 변곡점이 나타났고 63일 이후에 두 번째 변곡점이 나타날 것으로 예상되어 PAd에서의 막오염 임계점은 63일 이전에 나타나지 않았다. Run 3의 경우는 유기물 유입부하가 매우 높아서 여과저항의 변곡점도 뚜렷하지 않은 상태에서 여과저항 값이 지속적으로 상승한 것으로 보이며, 이 조건에서도 여과저항의 임계점은 63일 이전에 나타나지 않았다.

또한, 여과저항 값을 살펴보면 모든 조건에서 3.00E+11 정도 이상이 되면 증가폭이 거의 일정하게 증가하다가 63일째에는 5.00E+11~5.50E+11의 범위에서 종료되면서 최종 여과저항이 큰 차이를 보이지 않았는데, 이는 플럭스가 없는 상태에서 막표면의 부착에 의한 막오염은 일정한 시간이 지나면 반응조 내의 막오염 물질의 생성이나 미생물량의 증감에 관계없이 거의 일정한 수준에서 종료되는 것으로 생각되며, 이에 따라 수동흡착에 의한 막오염도 실험에서는 유기물 유입부하 등의 운전조건에 의한 막오염도 변화는 운전 초기에만 차이를 보이다가 일정한 시간이 흐르면 차이를 보이지 않을 것으로 예상된다.

또한, Run 1의 경우 낮은 유기물 부하로 인해 초기부터 낮은 EPS 농도가 유지된 반면, Run 2와 3는 비교적 높은 유기물 농도로 인해 반응조 운영 초기 생성량이 분해량에 비해 높아 반응조 내에 축적된 것으로 보이며, EPS도 유기물 분해에 관여하는 물질이므로 28일 경과까지 지속적으로 분해되다가 안정된 것으로 판단된다.

3.3. COD 농도에 따른 PAds 물질의 막세정 특성

각각의 반응조 내 침적된 PAds 모듈에서 분리된 오염된 막의 물리적(물세척, 역세척) 및 화학적 세정 전후의 단계별 여과저항을 바탕으로 전체적인 여과성능의 회복률을 Fig. 5에 나타냈다.

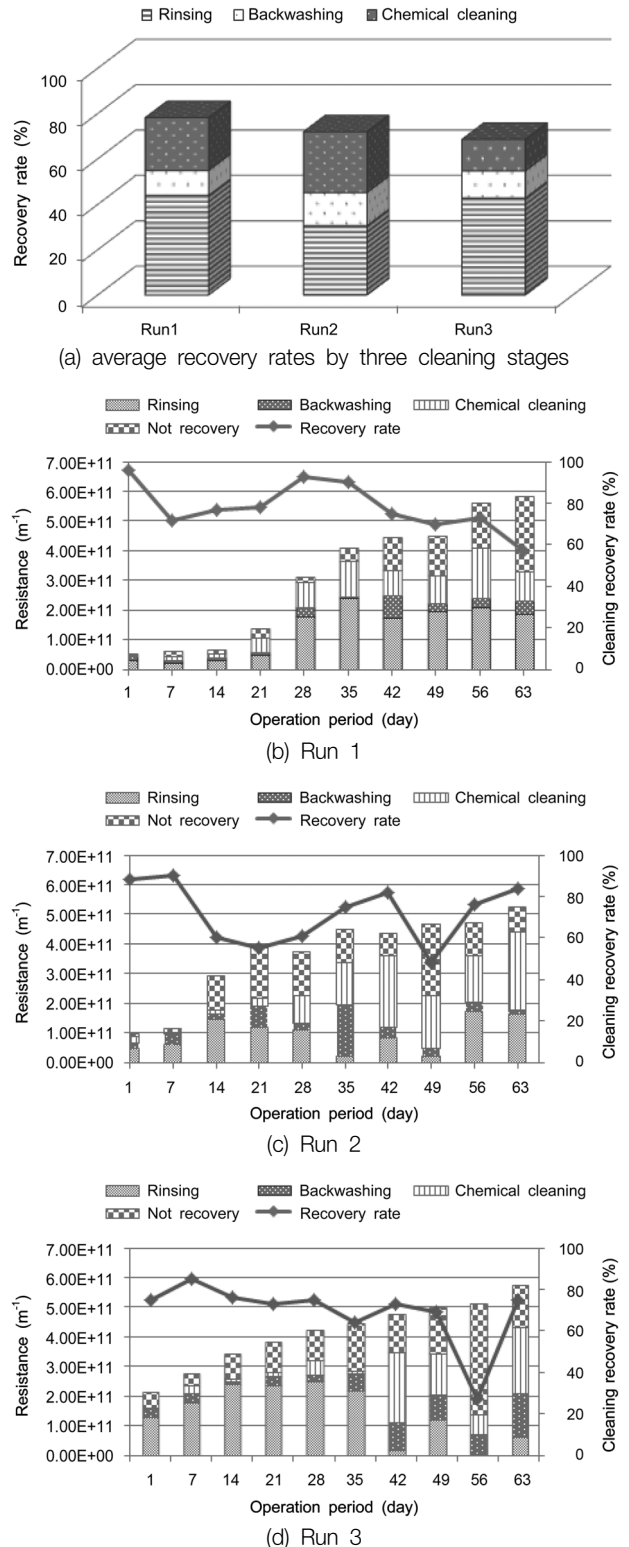


Fig. 5. Recovery rate on the cleaning stages.

각 운전조건 별 물리화학적 세정 후 평균 회복률은 각각 78%, 72%, 69%을 보였으며, 물리적 세정에 의한 제거율이 52%, 45%, 53%로 높게 나타나 PAds에 의한 막오염은 단순히 미생물의 표면 부착에 의존하기 때문에 상당부분 물리적 세정의 의해 제거 가능한 것으로 판단된다. 또한, 높은 유기물 부하인 Run 2와 Run 3에서도 막을 침지시킨 뒤 30일 이전까지는 물리적 세정(물세척과 역세척)에 의한 회복률이 평균 82%, 92%로 높아 높은 유기물 부하에서도 화학적 세정에 의해서만 제거되는 심각한 막오염이 일어나지는 않는 것으로 나타났다.

Run 1의 경우 42일째에서야 비가역적 여과저항이 다소 증가하게 되었고 이때의 여과저항은 약 $4.00E+11$ 수준이었는데, Run 2에서 보면 여과저항이 같은 수준으로 증가한 시점이 21일 경이고 이때의 비가역적 여과저항이 급격히 증가하는 것으로 보아 PAds에서의 막 회복률이 감소하는 시점은 여과저항이 $4.00E+11$ 이상으로 증가하는 시점이라고 볼 수 있다. Run 3의 경우는 가역적 여과저항과 비가역적 여과저항이 초기부터 운전 종료 시까지 거의 일정하게 증가하고 있는데, 이는 초기 높은 미생물량과 유기물 부하로 인해 막 표면의 케이크 형성에 의한 비가역적 여과저항이 초기부터 발생한 것으로 판단된다.

또한, 비교적 유기물 부하가 낮은 Run 1의 경우 63일까지도 물리적 세정에 의한 막 회복률이 높은 수준을 유지하고 있지만, Run 2와 Run 3는 40일경부터 물리적 세정보다는 화학적 세정과 비가역적 여과저항 비율이 높게 유지되는 것으로 보아 비교적 높은 유기물 부하로 인해 다량의 막 오염물질이 생산되고 이들이 표면에 견고한 케이크를 형성함으로써 막 공극 막힘 현상을 심화시킨 것으로 판단된다.

4. 결론

MBR 공정에서 PAds 상태에서의 유기물 유입부하에 따른 막오염도 평가를 위한 막 여과저항 및 세정방법에 대한 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) MLSS 농도는 Run 1이 약 9,000 mg/L, Run 2와 3에서는 9,000~10,000 mg/L 사이를 보였으며, 평균 EPS 생성량은 Run 1에서 160 mg/L, Run 2에서 600 mg/L, Run 3에서 680 mg/L로 유기물 부하가 증가함에 따라 막 오염물질의 EPS의 생성이 증가되는 경향을 보였다.

2) 유기물 부하에 따른 평균 여과저항은 Run 1은 $3.07E+09$, Run 2는 $3.62E+09$, Run 3는 $4.14E+09$ 로 유기물 부하가 높아질수록 여과저항이 커지는 것으로 나타났으며, Run 1과 Run 2는 급격한 여과저항 증가를 보였는데, 이는 반응조 내 미생물량이 상대적으로 적어 부착과 케이크 형성이 반복적으로 일어나는 것으로 사료된다. 또한, 여과저항 값

이 $3.00E+11$ 이상에서 증가폭이 거의 일정하게 증가하다가 $5.00E+11$ ~ $5.50E+11$ 의 범위에서 종료되었는데, 이는 막표면의 부착에 의한 막오염은 일정한 시간이 지나면 거의 일정한 수준에서 표면부착이 종료될 것으로 예상된다.

3) 각 운전조건 별 막 세정 후 평균 회복률은 각각 78%, 72%, 69%을 보였으며, 물리적 세정에 의한 제거율이 52%, 45%, 53%로 높게 나타나 PAds에 의한 막오염은 단순히 미생물의 표면 부착에 의존하기 때문에 물리적 세정의 의해 제거 가능한 것으로 판단된다. 또한, 여과저항이 약 $4.00E+11$ 수준으로 증가하였을 때 PAds에서의 막 회복률이 감소한다는 사실을 알 수 있었다. Run 2와 Run 3는 40일경부터 화학적 세정과 비가역적 여과저항 비율이 높게 유지되는 것으로 보아 케이크를 형성에 의한 공극 막힘현상이 발생한 것으로 판단된다.

KSEE

References

1. Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T. and Matsuo, T., "Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank," *Water Sci. & Technol.*, **21**, 43~54(1989).
2. Chiemchaisri, C., Wong, Y. K., Uruse, T. and Yamamoto, K., "Organic stabilisation and nitrogen removal in a membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment," *Water Sci. & Technol.*, **28**, 325~333(1992).
3. Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeye, C., Wilde, W. and Koning, J., "Membrane Bioreactor technology on wastewater treatment and reuse," *Desalination*, **187**, 271~282(2006).
4. Choi, S. H., Cho, N. U. and Han, M. S., "The Estimating an Effect of Rapid Flux Increase to a Membrane in the Intermittent Aeration MBR Process Using Alum Treatment," *J. Membr.*, **15**(1), 70~83(2005).
5. Dijk, L. and Roncken, G. C. G., "Membrane bioreactors for wastewater treatment: the state of the art and new developments," *Water Sci. Technol.*, **35**(10), 35~41(1997).
6. Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Zhang, S., Li, Y. and Zhang, X., "Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors," *Sep. Purific. Technol.*, **51**(1), 95~103(2006).
7. Yang, W., et. al., "State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in north america," *J. Membr. Sci.*, **270**(1-2), 201~211(2006).
8. Jang, M. S., Kim, J. H., Lee, J. W., "Prospect and Present Status of MBR Technology for Advanced Wastewater Treatment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**(1), 15~20(2008).
9. Broeck, R., Dierdonck, J., Nijskens, P., Dotremont, C., Krzeminski, P., Graaf, J., Lier, J., Impe, J. and Smets, I., "The influence of solids retention time on activated sludge bio-flocculation and membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR)," *J. Membr. Sci.*, **401-402**, 48~55(2012).

10. Gao, D. W., Wen, Z. D., Li, B. and Liang, H., "Microbial community structure characteristics associated membrane fouling in A/O-MBR system," *Bioresour. Technol.*, **154**, 87~93(2014).
11. Lee, J. M., Choi, C. K. and Lee, K. H., "Characteristic of Membrane Fouling and Estimation of Passive Adsorption According to COD Loads of Influent in Membrane Bioreactor," *J. Korean Soc. Water Sci. Technol.*, **18**(6), 33~41 (2010).
12. Shin, S. W., Choi, C. K. and Lee, K. H., "Estimation for Membrane Resistance and Recovery Rate of Contaminated Hydrophilic Membrane through Passive Adsorption in MBR," *J. Korean Soc. Water Sci. Technol.*, **16**(3), 49~56(2008).
13. Lim, A. L. and Bai, R., "Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater," *J. Membr. Sci.*, **1-2**(216) 279~290(2003).
14. Lee, J. M., Choi, C. K. and Lee, K. H., "Recovery Rate of Membrane Fouling by Cleaning Methods in Membrane Bioreactor (MBR)," *J. Korean Soc. Water Sci. Technol.*, **18**(5), 77~84(2010).
15. Platt, S. and Nyström, M., "Cleaning of membranes fouled by proteins to evaluate the importance of fully developed flow," *Desalination*, **208**, 19~13(2007).
16. APHA, Standard Methods, 20th ed.(1998).
17. Park, J. W. and Park, H. J., "A Study on Fouling Characteristics and Applicability of Fouling Reducer in Submerged MBR Process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **35**(5), 371~380 (2013).