ISSN(Print): 1225-7672 / ISSN(Online): 2287-822X
DOI http://dx.doi.org/10.11001/jksww.2016.30.5.545

MBR-RO 공정에서 MBR 운전조건에 따른 막오염 특성 및 RO 공정 막오염 평가

Evaluation of membrane fouling by MBR operation conditions in MBR-RO

박기태·박정우·박정훈·김지훈·김형수*
Kitae, Park·Jungwoo, Park·Junghoon, Park·Heeseok, Kang·Jihoon Kim·Hyungsoo, Kim*

성균관대학교
Sungkyunkwan University

ABSTRACT

This study compares characteristic of membrane fouling in MBR-RO systems. In lab. scale MBRs test, MBRs were operated at different Flux(10, 20, 30 & 40 LMH) and temperature(10, 15, 20, 25 & 30°C). The results show that MBR permeate was measured lower amounts of organic substances in Higher flux and lower temperature and led to lower RO fouling rates. The main cause was that due to cake fouling formed on membrane surfaces in MBRs. Under both cases, Cake layer of membrane surfaces formed in MBRs removed RO fouling factors, polysaccharide and protein, because of cake layer attached on membrane surfaces greater amounts of organic substances. This study implies that optimization of MBR with operating conditions is a crucial strategy to RO membrane fouling control.

Key words: Desalination, Membrane, MBR-RO, SDI, Wastewater reuse

주제어: 담수화, Membrane, MBR-RO, SDI, 하수재이용

1. 서 론

최근 기후변화 및 수질오염 등으로 물 부족은 범세계적으로 심화되고 있으며, 이에 우리정부에서도 이러한 문제를 기존 가용 수자원의 줄여 나가면서 대체수자원 즉, 중수도, 하수처리수 재이용, 빗물이용 등을 통해 지속가능한 물 순환이 가능하도록 제도개선과 관리기준 확립 등을 위해 재이용 기본계획을 수립하였다(Ministry of environment, 2011).

물 재이용 사업 중 하수재이용의 경우 오수 및 하·폐수처리수의 재이용을 양적인 확대뿐만 아니라 질적인 확대가 가능하도록 「물의 재이용 촉진 및 지원에 관한 법률」을 2009년 6월에 정부 입법안으로 확정하였으며, 이에 대한 체계적인 추진을 위하여 2011년 6월에 시행령과 시행규칙을 마련하였다. 우리나라 하수도법 시행령 제 17조에 따르면 하수도정비 기본계획 수립 시 일처리용량 5,000 m^3/일 이상의 하수처리장의 경우 장외 이용율 5% 이상을 의무화 하고 있으며, 2020년 까지 총 발생량의 31.1% 수준까지 끌어올릴 계획에 있다. 또한 하수처리수 재이용 의무화 기준을 강화하여 5,000 m^3/일 이상의 하수처리장에 대한 하수도정비기본계획 수립 시 하수처리수 장외 재이용율을 10% 이상이 되도록 계획을 수립하였다(환경부, 2011).

이러한 재이용 처리공정은 사용목적에 따라 모래여과, 정밀여과(Micro-filtration, MF), 나노여과(Nano-filtration, NF) 및 역삼투막(Reverse osmosis, RO) 등 적용되고 있으며(Lee, 2013; Kim et al., 2007), 인체의 접촉 혹은 공

Received 26 July 2016, reviesed 19 September, accepted 23 September 2016
*Corresponding author: Hyungsoo, Kim (E-mail: sookim@skku.edu)

업생산공정 등의 높은 처리수질을 원하는 사용처가 증가하고 있어 RO 공정 적용은 증가추세에 있다. 특히 MBR-RO 공정의 경우 MBR 공정에서 95% 이상의 유기물질 제거 및 부유물질 제거가 가능하고, 주공정인 RO 공정에서의 별다른 전처리공정 없이 적용할 수 있다는 장점을 가지고 있어 Dual membrane bioreactors (MBR-RO)에 대한 관심도 높아지고 있으나 MBR 공정의 운전조건에 따라 RO 공정 운전에 미치는 영향에 대한 연구는 부족한 현실이다. 이에 본 논문에서는 MBR 공정의 여러 운전 조건 중 우리나라 계절 운전특성을 고려한 수온변화와 일반적 조건인 운전 Flux 등 두 가지 조건을 선정하였으며, 이러한 조건에 따라 MBR 공정에서의 막오염 특성을 알아보고, 이에 따른 MBR 처리수가 RO 공정에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 Lab. scale 구성은 Fig. 1에 나타냈듯이 100 L 용기에 항온수조를 설치하여 막분리조와 순환시켜 실험진행간의 온도를 유지 가능하도록 구성하였고, PLC 제어프로그램을 통해 정유량으로 공정을 제어하였다. 또한 실험에 이용된 분리막의 제원은 Table 1과 같이 나타냈다.

Table 1. Specification of membrane

Parameter	Method
Manufacturer	Microdyn Inc.(Germany)
Module type	Flat sheet
Material	Polyethersulfone(PES)
Pore size(μm)	0.04
MWCO(kDa)	150
Membrane surface(m2)	0.34

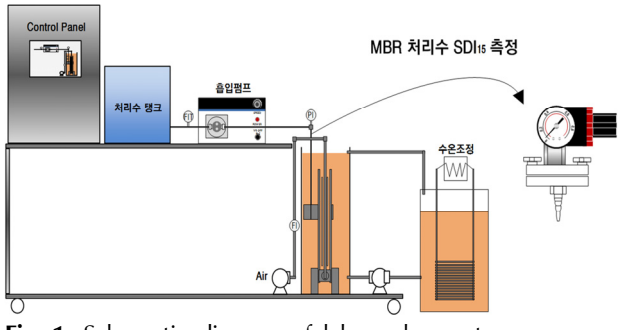


Fig. 1. Schematic diagram of lab. scale reactor

2.2 운전조건

본 연구의 실험 장치는 S시 공공하수처리장 내 설치된 일처리용량 100 m^3/일 규모의 A^2/O 공정을 기반으로 한 MBR Pilot plant의 슬러지를 이용하여 진행하였으며, 공공하수처리장 유입수 성상 및 Pilot plant MBR 공정의 운전조건은 Table 2 및 Table 3에 각각 나타냈다.

Lab. scale 장치를 이용한 실험의 경우 MBR 공정의 운전조건은 수온과 운전 Flux로 선정하여 진행하였으며, 수온의 조건의 경우 국내 하수처리장의 선행논문(Ko et al., 2010) 참고하여 선정하였다. 또한 실험에 사용된 분리막의 특성을 알아보고자 Pure water test를 진행하였으며, 아래의 식 1.(Iranpour et al., 2000)에 적용하여 수온 조건에 따른 여과저항 차를 확인하였다. 이에 실험 진행 시 (식 1)을 이용하여 20°C 기준 운전 Flux 보정하였으며, MBR 공정 운전조건은 Table 4와 같이 나타냈다.

$$J_T = J_{20} \times 1.024^{(T-20)} \quad (1)$$

2.3 분석 방법

유입원수, 처리수 및 막분리조 수질분석 방법은 Table 5에 나타낸 바와 같으며, COD_{Cr}, T-N, NH_3-N, NO_3^--N, T-P, PO_4^{3-}-P 는 흡광도 측정을 위한 분광광도계로 HACH 사의 DR-6000을 사용하였고, 또한 MLSS 및 MLVSS 측정은 Standard method에 준하여 GF/C filter와 Gucci 도가니를 이용하였다. 운전조건에 따른 MBR 막오염 모델분석은 Fig. 2와 같은 방법으로 여과저항을 측정하여 도출하고자 하였으며, RO 공정에서의 막오염 예측은 조건별 MBR 공정 처리수를 SDI_{15}와 EPS 분석 등을 통해 도출하고자 하였다. EPS 측정의 경우 선행연구(Wang et al., 2008; Chang et al, 1998)을 참조하여 열 추출법으로 진행하였으며, Protein 분석은 Bradford Assay 방법, Polysaccharide는 페놀황산법으로 측정하였다. RO 막오염 지표인 SDI 측정은 D 4189-95 ASTM(American standard for testing) 방식으로 측정하였으며, 직경 47 mm, 공경 0.45 μm인 필터를 In-Line Filter Holder(Millipore, O.D 76 mm, Length 120 mm)를 이용하여 206 kPa(약 30 psi)의 압력으로 원수를 통과시켜 측정하였다. 막을 통과하여 500 mL를 여과하는데 걸리는 시간(t_i)과 인정 시간(t_I=15분)을 여과 한

Table 2. Characteristics of raw wastewater

Parameter	Unit	Max.	Min.	Average
Temp.	℃	28.8	9.4	17.7
pH	-	7.45	7.12	7.25
$TCOD_{Cr}$	mg/L	591.0	125.0	432.3
$TBOD_5$	mg/L	440.0	57.4	254.0
TSS	mg/L	411.0	120.0	272.9
VSS	mg/L	340.0	94.0	221.0
Alkalinity	mg/L as $CaCO_3$	340.0	280.0	296.8
T-N	mg/L	54.0	6.8	32.2
NH_3-N	mg/L	41.2	5.4	26.7
NO_3^--N	mg/L	0.8	0.1	0.4
T-P	mg/L	7.8	2.1	5.0
PO_4^{3-}-P	mg/L	6.3	1.3	4.0

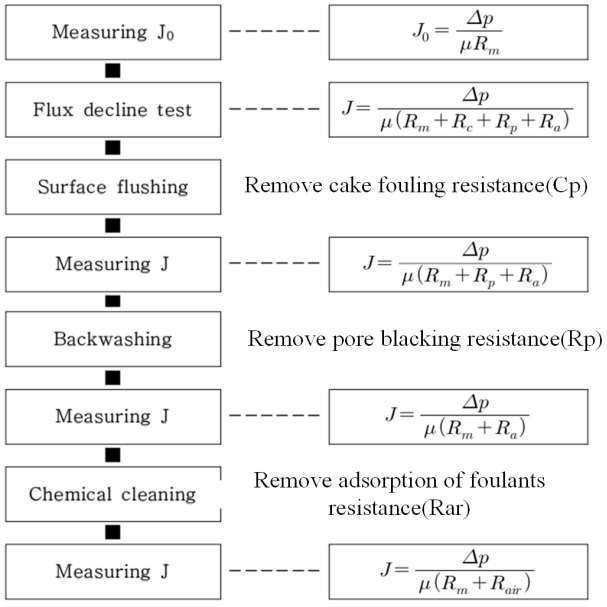


Fig. 2. Analytical method of fouling resistance

Table 3. Operation condition of pilot plant

Parameter		Specification
Anaerobic(hr)		1.5
Anoxic(hr)		1.0
Aerobic(hr)		3.0
SRT(day)		30
Internal recycle(%)		150-200
MLSS conc.(mg/L)		8,940-9,860
Membrane separation		
	Flux($L/m^2 \cdot h$ at 20°C)	30
	HRT(hr)	0.5 hr
	Recycle(%)	200-250
	MLSS conc.(mg/L)	17,540 (16,800-18,420)

후 500 mL를 여과하는데 걸리는 시간(t_f)을 다음의 식으로 계산하여 도출하였다.

$$SDI_{t_T} = (1 - \frac{t_i}{t_f})\frac{100\%}{t_T} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 수온변화에 따른 MBR 공정의 막오염 특성

수온변화에 따른 막오염 특성을 도출하고자 Table 4의 Mode 1과 같이 진행하였으며, 시간에 따른 막오염 여과저항 증가 값은[(Rt-Rm)/h] 평균 -1.895E-12, 1.677E-12, -1.363 E-12, -1.158E-12 및 -9.709E-13 1/m으로 Fig. 3과 같이 나타냈다. 또한 각 조건에 따른 분리막조 내 슬러지 EPS_{bound}의 Protein과 Polysaccharide 분석결과는 Protein은 평균 869.1, 768.1, 423.8, 281.3 및 177.2 mg/L로 나타났으며, Polysaccharide는 평균 89.8, 85.4, 79.1, 77.4 및 64.8 mg/L로 Fig. 4처럼 나타냈다.

수온이 낮아짐에 따라 분리막조 내 Biomass로부터 EPS_{bound} 물질인 Protein과 Polysaccharide가 증가하는 경향을 나타냈으며, 특히 Protein이 Polysaccharide 보다 높은 증가율을 나타냈다. Zhiwei Wang 등(2010)에 따르면 수온이 내려감에 따라 Biomass로부터 EPS_{bound} 및 $EPS_{soluble}$가 증가한다고 보고하였으며, N. Jang 등(2006)은 여과저항의 상승은 SMP 혹은 EPS 농도와 직접적인 관련이 있다고 하였다. 또한 Changr과 Hernandez Rojas(In-soung chang et al., 1998; Hernandez Rojas et. al., 2005)는 막 오염의 주된 인자를 Protein이라 보고하였다.

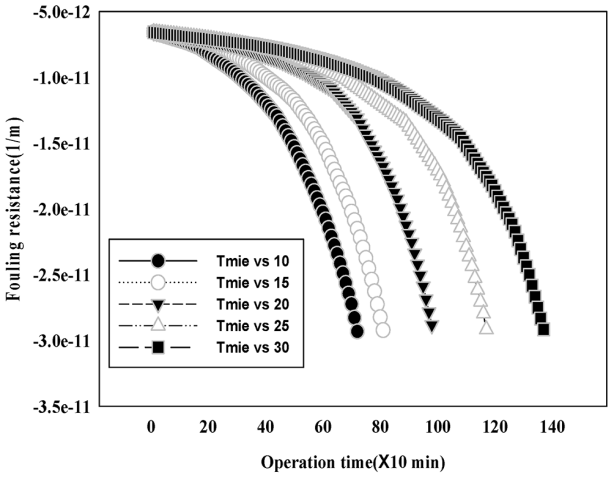


Fig. 3. Fouling resistance of MBR process by change of water temperature

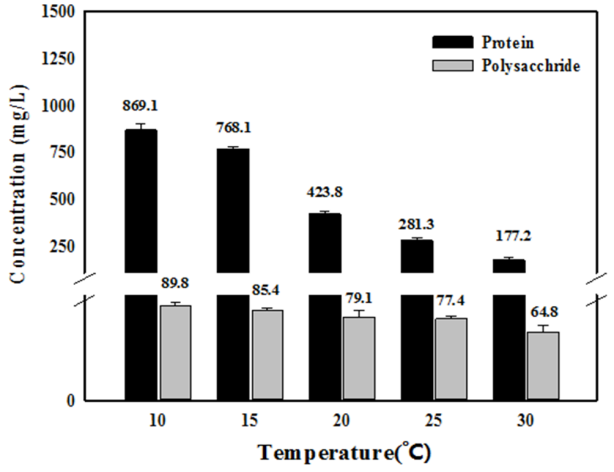


Fig. 4. Concentration of EPS in activated sludge

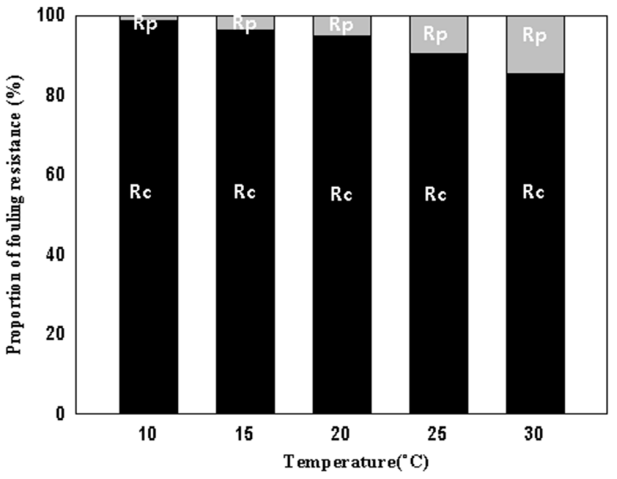


Fig. 5. Proportion of fouling resistance with changing water temperature

본 실험에서도 수온이 낮아짐에 따라 Biomass에서 EPS_{bound}가 증가하는 경향을 나타냈으며 특히 Protein 증가가 높게 나타나 막오염의 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 2 절차에 따라 각 조건에 따른 Rp/Rc 여과저항 분석 결과 0.012, 0.037, 0.055, 0.106 및 0.174 으로 Fig. 5와 같이 나타냈으며, 수온이 낮아짐에 따라 Biomass로부터 EPS_{bound}가 증가에 따른 막표면에서의 Cake 층 형성이 주된 막오염 원인으로 도출되었다.

3.2 Flux 변화에 따른 MBR 공정의 막오염 특성

운전 Flux에 따른 막오염 특성을 도출하고자 Table 4의

Table 4. Operating conditions of lab. scale reactors

	Temp. (°C)	Flux (L/m²·h)	MLSS conc. (mg/L)
Mode 1	10, 15, 20, 25 & 30	30	17,540 (16,800-18,420)
Mode 2	20	10, 20, 30 & 40	

Table 5. Analytical methods and instrumentation

Parameter	Method	Instrument/Reference
BOD_5	4500-O C., Azide Modification	Standard Methods(2012)
COD_{Cr}	5220 D., Closed Reflux(Colorimetric method)	Standard Methods(2012)
SS(VSS)	2540 D., Total Suspended Solids Dried at 103-105°C (2540 E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C)	Standard Methods(2012)
NH_3-N	Nesslerization method	Hach/Standard Methods(2005)
NO_3^--N	4500-NO_3^- B., Ultraviolet spectrophotometric screening method	Hach/Standard Methods(2012)
T-P	4500-P B., Sulfuric acid-nitric acid digestion	Hach/Standard Methods(2012)
PO_4^{3-}-P	4500-P C., Vanadomolybdo phosphoric acid colorimetric method	Hach/Standard Methods(2012)

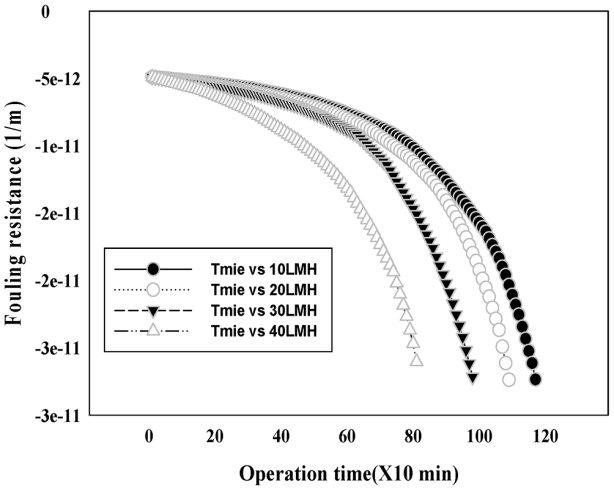


Fig. 6. Fouling resistance of MBR process by change of flux

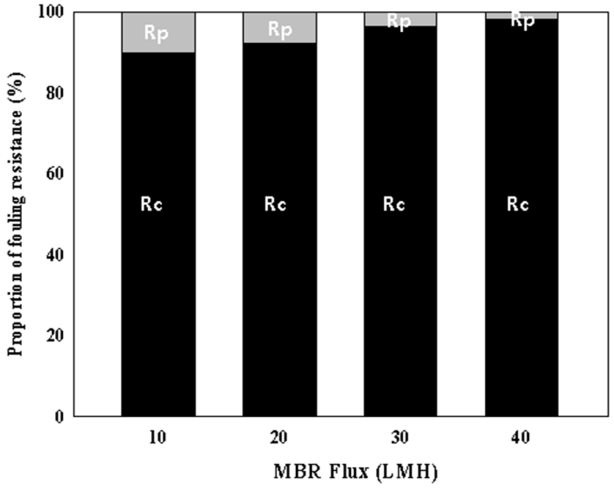
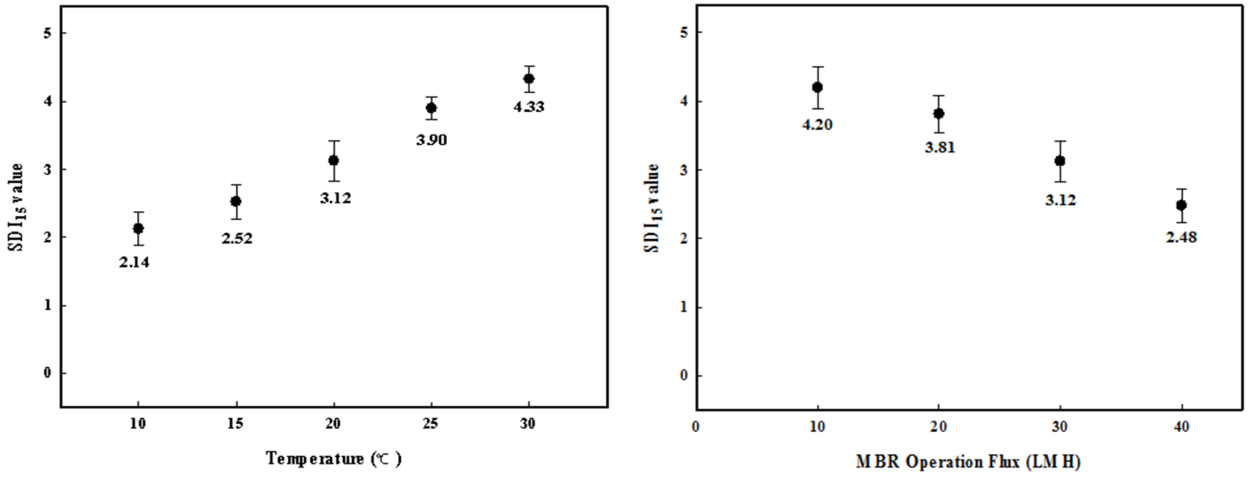


Fig. 7. Proportion of fouling resistance with changing flux

Mode 2와 같이 진행하였으며, 시간에 따른 막오염 여과저항 증가 값은[(Rt-Rm)/h] 평균 -2.28E-12, -1.58E-12, -1.36E-12 및 -1.08E-12 1/m으로 Fig. 6과 같이 나타냈다. 또한 막오염 모델 분석을 위해 Fig.2 와 같이 진행하였으며, 각 조건에 따른 Rp/Rc 여과저항 분석결과 0.114, 0.085, 0.037 및 0.018로 Fig. 7과 같이 나타냈다. Flux가 증가할수록 한계압력 까지 도달하는 시간이 짧아졌으며, Cake 층 형성으로 인한 막오염이 주된 원인으로 나타났다. 조대철 등(1999)에 따르면 높은 Flux를 유지할 경우 막오염에 의한 흡입압력 증가로 인해 막의 수명이 크게 단축될 것이라고 보고하였으며, Daniel J. Miller 등(2014)은 Flux가 증가는 막표면으로 부착되는 막오염 물질의 양이 전단력 등 물리적인 방법을 통해 제거할 수 있는 양보다 많아져 Membrane의 TMP가 급격히 상승한다고 하였다. 특히 TMP가 급상승 하게 하는 원인 중 막표면의 Cake 층 형성이 막오염의 주된 원인이라고 보고하였으며, 본 실험과도 유사한 결과가 도출되었다.

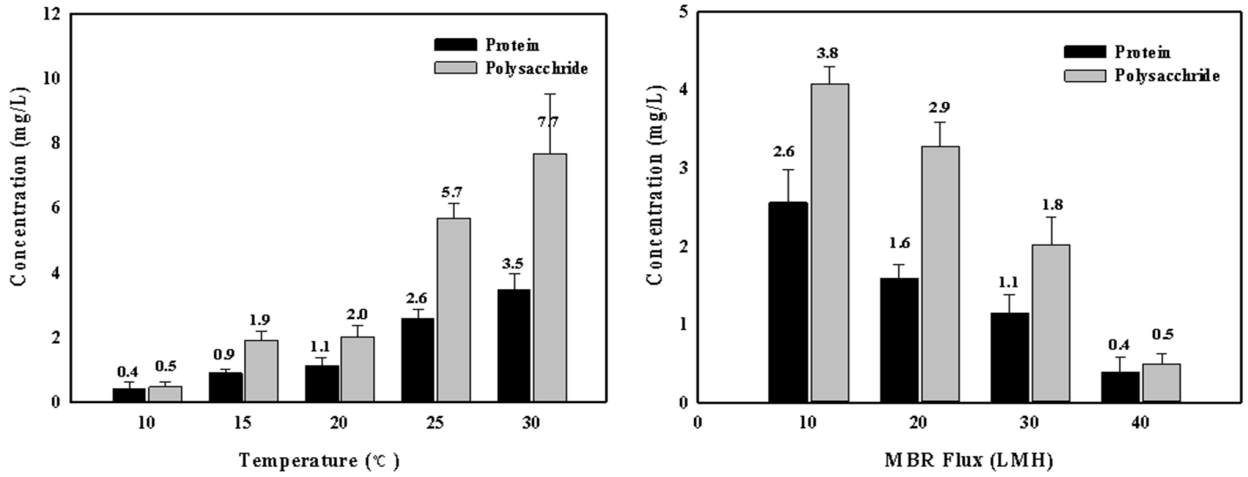
3.3 MBR 공정 운전조건 변화에 따른 RO 공정의 막오염 특성

MBR 공정에서의 수온 및 Flux 운전조건 변화에 따른 RO 공정에서의 막오염을 예측하고자 각각의 MBR 운전조건에 따른 처리수의 SDI_{15} 측정하였고, 수온 조건 10, 15, 20, 25 및 30℃에 따른 SDI_{15} 측정값은 평균 2.14, 2.52, 3.12, 3.90 및 4.33 으로 나타났으며, Flux 조건 10, 20, 30 및 40 $L/m^2 \cdot h$에 따른 SDI_{15} 측정값은 평균 4.20, 3.81, 3.12 및 2.48로 Fig. 8과 같이 나타냈다. 또한 RO 공정의 막오염 인자를 알아보고자 MBR 공정 처리수의



(a) Temperature (b) Flux

Fig. 8. Measured SDI15 value of MBR permeate with operating conditions



(a) Temperature (b) Flux

Fig. 9. Concentration of EPS in MBR permeate with operating conditions

EPS 물질인 Polysaccharide 및 Protein 분석을 실시하였으며, 각각의 조건에 따른 분석결과는 Fig. 9에 나타냈다. 실험결과 MBR 공정 운전 조건 중 수온이 낮아질수록 Flux가 높아질수록 RO 공정에서의 막오염 지수는 낮아지는 경향을 나타냈으며, 특히 MBR 처리수의 EPS 농도 감소로 인해 RO fouling 지표인 SDI_{15} 값이 낮아진 것으로 사료된다. 이는 MBR 공정에서 막표면의 Cake 층 증가와 유사한 경향을 나타냈으며, 선행 연구 Sioutopoulos 등(2012)에 따르면 Cake 층이 두꺼워 질수록 Protein과 Polysaccharide의 축적양이 증가한다고 보고하였다. 본 실험에서도 MBR 공정의 막표면 Dynamic cake 층이 심화됨에 따라 MBR 처리수의 EPS 물질인 Protein 및 Polysaccharide의 제거율이 높게 나타났으며, 특히 상대적분자량이 큰 Protein의 제거율이 높게 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 MBR-RO 공정에서 MBR 공정의 운전조건에 따라 MBR 및 RO 공정에서의 막오염 특성을 알아보고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) MBR 공정에서 수온이 낮아질수록 Flux가 높아질수록 막오염이 심화되었으며, 특히 막 표면 Cake 층에 의한 막오염이 주된 원인으로 나타났다. 이에 MBR 공정 운전시 수온과 운전 Flux가 변화함에 따라 막오염 성상은 상이하게 나타나므로 운전조건에 따른 적절한 막오염 제어가 필요할 것으로 사료된다.

2) MBR 공정에서의 막 표면의 Cake 층 형성 따라 MBR 처리수의 EPS가 낮아지는 경향을 나타냈으며, 특히 상대적으로 고분자 물질인 Protein이 Polysaccharide 보다 Cake 층에서 제거가 용이한 것으로 사료된다. 이에 RO fouling 지표인 SDI_{15} 값도 MBR 막표면에서의 Cake 층이 심화됨에 따라 낮아지는 경향을 나타냈으며, 이는 MBR-RO 공정 운전시 MBR 공정 조건 변화를 통해 RO 공정에서의 막오염 제어가 가능할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부의 환경산업선진화기술개발사업 [E315-00015-0504-1]에서 지원받았습니다.

References

Chang, I. S., & Lee, C. H.(1998) Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system e the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling. Desalination, 120, pp. 221-233

Chang, I.-S., Bag, S.-O., & Lee, C.-H(2001), Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge. Process Biochemistry, 36, pp. 855-860

Chu, L., Li, S.(2006), Filtration capability and operational characteristics of dynamic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. Separation and Purification Technology 51 (2), pp. 173–179

Daniel J. Miller, Sirirat Kasemset, DonaldR. Paul, Benny D. Freeman(2014), Comparion of membrane fouling at constant flux and constant transmembrane pressure

conditions, Journal of membrane Science, 454, pp. 505-151
Deachul Cho, SeongHoon Yoon, Hyungsoo Kim, Juyoung Kim, Sunghyun Kwon, KyuHong Ahn(1999), The Quantitative Evaluation of the Lffectiveness of Operation Method using Membrane Fouling Coefficient in Submerged Mermbrane Filtration, J of KSSE Vol. 21, No. 5 pp 887-895
Dimitios C. Sioutopoulos, Anastasios J. Karabelas(2012), Correlation of organic fouling resistances in RO and UF membrane filtration under constant flux and constant pressure, Journal of membrane science 407-408, pp. 34-46
DoHun Lee, Development of MBR system for the treatment of RO concentrate from wastewater reuse proces(2013), Master's thesis, Myongji university, Gyeonggi-do, Republic of korea,
Huyskens, C., Brauns, E., Van Hoof, E., H. De Wever,(2008), A new method for the evaluation of the reversible and irreversible fouling propensity of MBR mixed liquor. Journal of Membrane Science 323 (1), pp. 185 – 192
Iranpour, R., Magallanes, M., Zermeño, M., Varsh, V., Abrishamchi, A. and
Stenstrom, M. (2000) Assessment of aeration basin performance efficiency: sampling
methods and tank coverage. Water Res., 34(12), pp. 3137-3152.
Jeison, D., van Lier, J.B.(2007) Cake formation and consolidation: main factors governing the applicable flux in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) treating acidified wastewaters. Separation and Purification Technology 56 (1),71-78
JinHo Kim, MinSoo Park, JiWoong Lee, Moonseog Jang, ByungKook Hwang, ChungHack Lee(2007), A pilot study with MBR-RO hybrid process for the reuse of municipal wastewater, korean water congress 2007, pp. 234-239
Kang, I.-J., Lee, C.-H., Kim, K.-J.(2003) Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. Water Research, 37, pp. 1192-1197
Kwangback Ko, Joohwan Yoon, Ikhoon Choi, Jaeyoung Park(2010), Study on the reasonable adjustment of the winter effluent water quality standards
Lyko, S., Al-Halbouni, D., Wintgens, T., Janot, A., Hollender, J., Dott, W., Melin, T. (2007) Polymeric compounds in activated sludge supernatant – characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor. Water Research 41 (17), pp. 3894 – 3902
M.E. Hernandez Rojas, R. Van Kaam, S. Schetrite, C. Albasi(2005), Role and variations of supernatant compounds in submerged membrane bioreactor fouling. Desalination Vol. 179, pp. 95-107
Ministry of environment(2009), Promote and support the reuse of water orchestral law
Ministry of environment(2011), Water reuse plan(2011-2020)
Ministry of environment(2013), Water reuse facility standards(guideline)
Moon Seog Jang, Jin Ho Kim, Ji woong Lee(2008), Prospect and Present Status of MBR Technology for Advanced Wastewater Treatment
N. Jang, X. Ren, K. Choi, I.S. Kim(2006) Comparison of membrane biofouling in nitrification and denitrification for the membrane bio-reactor (MBR), Water Science & Technology Vol. 53 No 6, pp. 43-49
Qi-Feng Liu, Seung-Hyun Kim(2008), Evaluation of membrane fouling models based on bench-scale experiments: A comparison between constant flowrate blocking laws and artificial neural network(ANNs) Model, Journal of Membrane Science, 310, pp. 393-401
Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S., Wintgens, T., & Laabs, C.(2005) The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes six case studies of different European research groups. Journal of Membrane Science, 263, pp. 113-126
R.W. Field, D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta(1995), Critical flux concept for microfiltration fouling, J. Membr. Sci. 100, pp. 259 – 272
T. Zsirai, P. Buzatu, P. Aerts, S. Judd(2011), Efficacy of relaxation, backflushing, chemical cleaning and clogging removal for an immersed hollow fibre membrane bioreactor, Water Res. 46, pp. 4499 – 4507
USEPA(2005), Membrane filtration guidance manual, EPA 815-R-06-009, Cincinnati, OH 45268 : USEPA
Wang Z. W., Wu Z. C., Ying X. and Tian L. M.(2008) Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation; membrane foulant and gel layer characterization, J. of Mem. Sci., 325(1), pp. 238-244
You, H.S., Huang, C.P., Pan, J.R., Chang, S.C.(2006) Behavior of membrane scaling during crossflow filtration in the anaerobic MBR system. Separation Science and Technology 41 (7), pp. 1265 – 1278
Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G.(2006) Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. Journal of Membrane Science 284 (1 – 2), pp. 54 – 66
Zhiwei Wang, Zhichao Wu, Shujuan Tang(2010), Impact of temperature seasonal change on sludge characteristics and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor
S. Judd, C. Judd(2006), The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment, Elsevier