

M-CFPBR에서 담체 충전율이 막 여과 특성에 미치는 영향

노성희, 김선일*
 조선대학교 화학공학과
 (sibkim@mail.chosun.ac.kr*)

Effect of Support Carrier Packing Ratio on Filtration Characteristics in M-CFPBR

Sung-Hee Roh, Sun-Il Kim*
 Dept. of Chemical Engineering, Chosun University
 (sibkim@mail.chosun.ac.kr*)

서론

활성슬러지 공정이나 담체를 이용한 생물막 공정들은 생물학적으로 분해 가능한 용존 물질을 제거한 후 미생물과 처리수를 분리하기 위한 침전조가 사용되고 있다. 이와 같은 공정에서 사용되는 침전조는 운전조건에 따라서 변하는 슬러지의 침강 속도에 의해 성능이 크게 영향을 받으며, 침전조 설치에 따른 넓은 부지면적이 필요하여 경제적인 제약이 따르는 문제점이 있다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 고정상 생물막 공정에 침지형 중공사 분리막을 결합한 새로운 형태의 공정이 막결합형 고정상 생물막 반응조(M-CFPBR, Membrane-Coupled Fixed Phase Biofilm Reactor) 공정이다.

막 모듈은 중공사막의 밀집도에 따라 운전 중 미생물 플록에 의한 중공사막간 막힘(inter-fiber clogging) 양상이 다르게 나타나게 되어 막 오염의 진행에 차이가 생기게 된다¹⁾. 이것은 막 모듈의 형태에 따라 공기의 흐름과 중공사 막의 움직임이 다르기 때문이며, 중공사막의 밀집도가 높을수록 미생물에 의한 중공사막간 막힘 현상이 급속도로 진행되게 된다. Futamura²⁾는 모듈형태에 대한 막 오염의 진행도를 비교하였는데, H자 형태의 침지형 중공사막이 폭기에 의한 세정효과가 우수하다고 보고하였다. 또한 Shimizu 등³⁾은 고농도의 MLSS에서는 급격한 영감을 방지하고, 여과가 일어나는 막 면적(effective membrane area)을 충분히 확보하기 위해서는 적절한 중공사막 간격이 필요하다고 제안하였다. 침지형 평막의 경우에는 평막 사이가 너무 넓을 경우에는 폭기에 의한 효과가 적고 너무 좁을 경우에는 미생물이 영기는 현상이 발생하게 된다.

막분리 공정에 응집 및 흡착제를 도입할 경우 입자의 성상이 흡착에 의하여 변화하여 막 세공의 막힘 현상이나 입자가 막 표면에 쌓이는 현상을 획기적으로 줄여준다. 콜로이드 입자의 불안정화에는 전기 이중층의 압축(double layer compression), 흡착에 의한 전하 중화(adsorption and charge neutralization), 침전물의 체 거름(enmeshment in a precipitate), 흡착에 의한 입자간의 가교(adsorption and interparticle bridging)와 같은 메커니즘이 존재한다⁴⁾. Milisic⁵⁾은 규조토를 여과 보조제로 사용하여 유입수에 섞어주면서 투여할 경우 투과율이 향상되었음을 보고하였다. Cross⁶⁾는 응집제를 사용하여 세포 외 효소를 분리하였는데, 중공사형 정밀여과막을 사용할 경우 특히 효과적이라고 보고하였다. Peuchot 등⁷⁾은 cross flow 정밀여과에서 응집을 병행함으로써 입자의 크기가 증가되어 막 표면에 입자가 쌓이는 것을 억제하여 여과 특성을 향상시킬 수 있다고 하였다.

호소수의 부영양화를 방지하기 위해서는 인의 제거가 필수적이며, 인 방출 기준이 강화되면서 화학적인 방법과 생물학적 방법을 병행하여 처리하는 시설이 늘어나고 있다. 폐수 내의 인을 효과적으로 제거하기 위해서 소석회, 알루미늄 및 철을 포함하는 금속염을 첨가하게 된다. 본 연구에서는 부영양화를 유발하는 영양소 중 하나인 인의 제거율을 향상시키고 막 오염을 완화시키고자 폐석회로 제조한 담체를 이용한 M-CFPBR 공정에서 공

기 유량 및 담체 충진을 변화에 따른 막 여과특성을 조사하였다.

실험

활성슬러지는 하수처리장의 슬러지 반송라인에서 채취한 후 실험실에서 50 mesh 체를 이용하여 협잡물을 제거하고 본 연구의 합성폐수와 같은 조성으로 활성 슬러지를 장기간 순응시킨 후 사용하였다. 실험 중 분석 물질의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 탄소원으로 glucose(200 mg/L as COD)를 사용하고 질소원 및 인산원으로는 각각 NH_4Cl (40 mg/L as N)과 KH_2PO_4 (8 mg/L as P)를 사용하였고 완충 용액으로 NaHCO_3 를 사용하여 합성폐수를 제조하였다. 또한 미량의 무기 영양물질은 농축용액으로 제조하여 외부 미생물에 의한 오염을 방지하기 위해 멸균기(autoclave)로 120 °C, 1.5 kg_f/cm^2 하에서 20분간 멸균한 후 4 °C에서 냉장 보관하여 필요한 양만큼 혼합하여 사용하였다.

본 연구에서 사용한 실험실 규모의 막 결합형 생물막 반응조는 투명 아크릴 재질의 A/O(Anoxic/Oxic) type의 침지형 MBR로 구성되어 있으며, 각 반응조의 용적은 50 L이다. 분리막은 정밀여과(MF, Microfiltration) 중공사형 막 모듈(UMF824, Mitsubishi Rayon Co., Japan)을 사용하였다. 막 모듈(membrane module)은 실험실 규모에 적합하도록 막 면적 0.2 m^2 인 H자 형태로 제작하였으며, 방수제로 polyurethane 수지를 사용하여 말단부를 밀봉한 후 투과수의 집수선에 연결하였다. H자 형태 막 모듈을 반응조에 수직 방향으로 세워 반응조 외부 지지대에 고정하여 반응조 내부의 중앙에 위치한 산기관의 상부에 설치하였다. 또한 막 투과압력(TMP, Transmembrane Pressure)을 측정하기 위해 막 모듈 상단에 PVC 관을 연결하여 압력계(pressure gauge)를 설치하였다. 생물막 형성을 위해 사용한 담체는 본 연구에서 제조한 폐석회 담체를 철망에 넣어 MBR 내부에 고정시켰다. 반응조 하단에 내경 6 mm의 산기 노즐을 설치하고 air blower를 이용하여 공기를 공급하였으며, 공기방울에 의한 상향류 발생을 유도하여 분리막 표면의 케이크 층을 억제하고자 하였다. 또한 반응조 중앙에 설치된 산기 장치를 이용하여 고정된 폐석회 담체 사이로 공기가 순환되게 하여 반응기 내 DO 농도를 5 mg/L 이상으로 유지되도록 하였다.

막 결합형 고정상 생물막 공정에서 MBR 내로 유입되는 공기의 유량이 너무 적거나 담체를 너무 많이 충전하면 공기의 순환이 잘 이루어지지 않는다. 따라서 본 연구에서는 폐석회 담체를 이용한 M-CFPBR 공정에서 공기 유량 및 담체의 충진을 변화에 따른 막 여과특성을 조사하였다. 이때 원수 유입량 및 처리수 유출량의 자동 조절을 위하여 유입 및 유출 펌프(peristaltic pump, Masterflex, Cole Parmer Instrument Co., USA)에 timer를 설치하였고, 분리막 여과시 막의 물리적 손상을 최소화하기 위하여 흡입펌프(suction pump)와 air blower에 자동제어 timer를 설치하였다.

결과 및 토론

총 여과저항(R_t , total membrane resistance)은 분리막에 의한 고유 막 저항(R_m , membrane resistance), 막 표면 위에 형성되는 입자의 케이크 층에 의한 케이크 층 저항(R_c , cake layer resistance) 및 용질과 분리막 간의 상호작용에 의한 비가역적 표면 흡착 또는 세공 막힘에 의한 오염 저항(R_f , fouling resistance)의 합으로 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu} \left(\frac{1}{R_t} \right) \dots\dots\dots (1)$$

$$J = \frac{\Delta P}{\mu} \left(\frac{1}{R_m + R_c + R_f} \right) \dots\dots\dots (2)$$

여기서 J : permeate flux ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$), ΔP : transmembrane pressure(TMP) ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-2}$), μ : viscosity of the permeate ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$), R_f : total membrane resistance (m^{-1}), R_m : membrane

resistance (m^{-1}), R_c : cake layer resistance (m^{-1}), R_f : fouling resistance (m^{-1}) 이다. R_m 값은 사용하기 전의 분리막에 초순수를 투과시켜서 분리막 자체가 갖는 여과저항을 구한 것이며, 운전 종료 후 9 L/min의 수돗물로 중공사 막 사이의 케이크 층과 겔 층을 제거한 다음 초순수를 투과시켜 여과 저항을 측정하여 R_m 과 R_f 의 합을 구하였다. 운전 종료 시점의 R_t 를 계산하여 이로부터 R_m , R_c 및 R_f 를 구하였다.

미생물 플록이 주성분인 케이크 층의 비저항은 분리막에 의해 입자들이 완전히 배제되면서 생기는 농도 분극에 의하여 막 표면에 입자가 쌓이면서 형성되는 여과 저항을 말한다. 미생물 floc의 특성에 영향을 받는 케이크 비저항을 측정하기 위하여 담체의 주원료인 폐석회를 첨가한 batch 여과실험을 수행하였다. 미생물 혼합액을 50 mL 취하여 매우 낮은 압력에서 (< 0.7 bar)에서 천천히 여과하여 미리 케이크 층을 만든 후, 실험하고자 하는 압력을 가하여 플럭스를 측정하여 정상상태의 플럭스에 이르면 그때의 플럭스를 이용해 비저항을 계산하였다. 케이크 층의 비저항은 식(3)을 이용하여 계산하였다⁸⁾.

$$R_c = \frac{\alpha V C_b}{A_m} = \alpha w \dots \dots \dots (3)$$

여기서 R_c : cake layer resistance (m^{-1}), α_c : specific cake resistance ($m \cdot kg^{-1}$), V : permeate volume (m^3), C_b : biosolids concentration ($kg \cdot m^{-3}$), A_m : membrane surface area (m^2), w : mass of dry solids per unit area ($kg \cdot m^{-2}$)이다. 케이크 층의 압축계수는 미리 케이크 층을 만든 후에 압력을 변화시켜 가면서 케이크 층의 비저항 값을 측정하여 식(4)를 이용하여 압력에 따른 케이크 층의 압축계수를 계산하였다.

$$\alpha_c = \alpha_o \Delta P^n \dots \dots \dots (4)$$

여기서 n : compressibility constant, α_o : specific cake resistance at standard pressure ($m \cdot kg^{-1}$), ΔP : transmembrane pressure (Pa) 이다.

Table 1. A Series of Resistance in the Submerged MBR

Waste lime dosage	Resistances ($10^{-12} m^{-1}$)				Cake resistance ratio (%)
	R_m	R_c	R_f	R_t	$R_c/(R_c+R_f)$
Activated sludge	0.42 (9.88%)	3.21 (75.53%)	0.62 (14.59%)	4.25 (100%)	83.81
Waste lime (4g/L) added activated sludge	0.48 (11.29%)	3.48 (81.88%)	0.29 (6.83%)	4.25 (100%)	92.31
Waste lime (4g/L) added activated sludge	0.41 (9.65%)	3.52 (82.82%)	0.32 (7.53%)	4.25 (100%)	91.66

막 결합형 고정상 생물막 공정에서 막 여과 특성에 미치는 공기 유량의 영향에 대하여 알아보하고자 담체의 충진율을 20%로 일정하게 유지시키고 MBR 내 유입 공기 유량을 5, 7 및 9 LPM으로 증가시키면서 여과 실험을 수행하였다. 시간의 경과에 따른 TMP의 변화는 5 LPM의 낮은 공기 유량의 경우 500 hr 이내에 30 kPa에 도달하였으며, 7 LPM 및 9 LPM의 공기 유량의 경우에는 각각 660 hr 및 750 hr 후에 30 kPa에 도달하였다. 따라서 막

여과 시간의 경과에 따른 TMP의 변화는 공기 유량이 증가할수록 막 오염이 완화되었으며, 공기 유량 9 LPM인 경우가 5 LPM인 경우보다 1.5배 이상의 긴 시간 동안 안정된 TMP에서 운전이 가능함을 알 수 있었다.

막 결합형 고정상 생물막 공정에서 막 여과 특성에 미치는 담체 충전율의 영향에 대하여 알아보려고 MBR 내 유입 공기 유량을 5 LPM으로 일정하게 유지시키고 담체의 충전율을 10%, 20% 및 30%로 증가시키면서 여과 실험을 수행하였다. 시간의 경과에 따른 TMP의 변화는 담체를 충전하지 않은 경우에는 160 hr 이내에 30 kPa에 도달하였으며, 10% 및 20%의 담체 충전율의 경우 각각 280 hr 및 500 hr 후에 30 kPa에 도달하여 담체 충전율이 증가할수록 막 오염이 완화된 여과 시간이 증가하였다. 그러나 30%의 담체 충전율의 경우에는 580 hr 후에 30 kPa에 도달하여 20%의 담체 충전율의 경우와 큰 차이를 보이지 않았는데, 이것은 담체 충전율이 너무 큰 경우 반응조 내 유입 공기의 순환이 원활하게 이루어지지 못하기 때문으로 생각된다. 따라서 막 결합형 고정상 생물막 공정의 담체 충전율은 20% 정도가 적당할 것으로 사료된다.

결론

MBR 공정에서 미생물 floc의 특성에 영향을 받는 케이크 비저항을 측정하기 위하여 본 연구에서 사용한 담체의 주원료인 폐석회에 대한 batch 여과실험을 수행한 결과 폐석회를 첨가하지 않은 활성슬러지의 경우에서 보다 폐석회를 4 g/L 및 8 g/L를 첨가한 경우에는 압축 계수 더 낮게 나타났다. 이것은 폐석회를 첨가하지 않은 경우에는 미생물이 케이크 층의 주성분을 이루지만, 폐석회를 첨가한 경우에는 단단한 무기 침전물과 미생물이 케이크 층을 이루기 때문에 상대적으로 케이크 층이 압력에 따라 적게 압축되는 것으로 사료된다.

또한 부영양화를 유발하는 영양소 중 하나인 인의 제거율을 향상시키고 막 오염을 완화시키고자 폐석회로 제조한 담체를 이용한 M-CFPBR 공정에서 공기 유량 및 담체 충전율 변화에 따른 막 여과특성을 조사한 결과 동일한 담체 충전율 조건에서 공기의 유량이 증가할수록 막 여과시간이 증가하였으며, 동일한 공기 유량에서 담체 충전율이 증가할수록 막 여과 시간이 증가하였다. 따라서 막 오염을 완화시키고 막 여과 시간을 증가시키기 위해서는 반응조 내 충전된 담체 사이로 원활한 공기 순환이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. W. Y. Kait, K. Yamamoto, and S. Ohgaki, *Wat. Sci. Tech.*, **28**:325-333, 1993.
2. O. Futamura, M. Katoh, and K. Takeuchi, *Desalination*, **98**:17-25, 1994.
3. Y. Shimizu, Y. Okuno, and K. Uryu, *Wat. Res.* **30**:2385-2392, 1996.
4. J. Walter and Jr. Weber, *Physicochemical Process for Water Quality Control*, John Wiley & Sons, Inc., 1972.
5. V. Milisic, *Filtration and Separation*, **23**:347-349, 1986.
6. S. N. Cross, *Membrane Fouling and Cleaning: A Review*, 2nd International Conference, Effectiveness Industrial Membrane Process, UK, 1991, pp.19-21.
7. M. M. Peuchot and R. Ben Aim, *J. of Mem. Sci.* **68**:241-248, 1992.
8. A. Rushton, AS. Ward, and RG. Holdich, *Solid-liquid filtration and Separation and tech.*, 2nd, Wiley VCH, 2000.