[UCI]I804:24011-200000232905

*2006*年 *8*月

碩士學位論文

무산소/호기(*A/O*)형 *MBR-RO*공정에 의한 폐수처리에 관한 연구

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

全 紅 花

무산소/호기(A/O)형 MBR-RO공정에 의한 폐수처리에 관한 연구

A Study on Wastewater Treatment by Anoxic/Oxic Type MBR-RO Process

*2006*年 *8*月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

全 紅 花

무산소/호기(*A/O*)형 *MBR-RO*공정에 의한 폐수처리에 관한 연구

指導敎授 金 瑄 日

이 論文을 工學碩士學位 申請 論文으로 提出함.

2006 年 *8* 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

全 紅 花

全紅花의 碩士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 敎授 宋 連 浩 印

委 員 朝鮮大學校 敎授 申 鉉 載 印

委 員 朝鮮大學校 敎授 金 瑄 日 印

2006 年 *8* 月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

List of Tables ····· iii
List of Figures ····· iv
ABSTRACT ····· vi

***I.* 서론** ····· 1
.

***II.* 문헌연구** ····· 3
II-1. 활성슬러지 공정(ASP) ····· 3
II-2. 막 결합형 활성슬러지 공정(MBR) ····· 4
II-2-1. 막 결합형 활성슬러지 공정의 원리 ····· 4
II-2-2. 막 결합형 활성슬러지 공정의 특성 ····· 4
II-2-3. 막 결합형 활성슬러지 공정의 종류 ····· 7
II-2-4. 막 결합형 활성슬러지 공정에서 막 오염 제어 ····· 9
II-3. 역삼투막 공정 ····· 12
II-3-1. 역삼투막 공정의 원리 ····· 12
II-3-2. 역삼투막 모듈의 특징 비교 ····· 12
II-4. 생물학적 질소·인 제거 공정 ····· 14
II-4-1. 생물학적 질산화 공정 ····· 14
II-4-2. 생물학적 탈질소화 공정 ····· 15
II-4-3. 생물학적 인 제거 공정 ····· 15

***III.* 재료 및 방법** ····· 17
III-1. 슬러지 배양 ····· 17

III-2. 합성폐수 ····· 17
III-3. 분리막 및 모듈 ····· 19
III-4. 실험방법 ····· 22
III-4-1. 침지형 막분리 공정에서 SRT 변화에 따른 운전조건 ····· 22
III-4-2. ASP와 A/O MBR의 운전조건 ····· 22
III-4-3. ASP-MF-RO와 A/O MBR-RO 공정 ····· 22
III-5. 분석방법 ····· 26

***IV*. 결과 및 고찰** ····· 32
IV-1. 침지형 막분리 공정에서 SRT 변화에 따른 막 여과 특성 ····· 32
IV-1-1. SRT 변화에 따른 막 오염 ····· 32
IV-1-2. SRT 변화에 따른 EPS 영향 ····· 33
IV-1-3. SRT 변화에 따른 유기물 제거효율 ····· 37
IV-1-4. SRT 변화에 따른 암모니아성 질소 제거효율 ····· 38
IV-1-5. SRT 변화에 따른 인산염인의 제거효율 ····· 40
IV-2. ASP와 A/O MBR의 처리효율 ····· 43
IV-2-1. 유기물 제거효율 ····· 43
IV-2-2. 암모니아성 질소 제거효율 ····· 45
IV-2-3. 총질소 제거효율 ····· 47
IV-2-3. 인 제거효율 ····· 47
IV-3. ASP-MF-RO 공정과 A/O MBR-RO 공정의 처리효율 ····· 50

***V*. 결론** ····· 52

참고문헌 ····· 54

List of Tables

Table 1. Characteristics of RO Membrane Module ····· 13
Table 2. Composition of Synthetic Wastewater ····· 18
Table 3. Specifications of the MF and RO Membrane ····· 21
Table 4. Operating Condition of the Submerged MBR Process ····· 23
Table 5. Operating Condition of ASP and MBR Process ····· 24
Table 6. Parameters and Analytical Methods ····· 31
Table 7. Effect of SRT on Removal Efficiency ····· 42
Table 8. Comparison of Removal Efficiency between ASP and A/O MBR Process ····· 49
Table 9. Comparison of Removal Efficiency between ASP-MF-RO and A/O MBR-RO Process ····· 51

List of Figures

Fig. 1. Conventional activated sludge system and MBR ····· 6
Fig. 2. Two different types of MBR ····· 8
Fig. 3. Factors influencing membrane fouling in MBR process ····· 11
Fig. 4. Schematic diagram of the MBR ····· 20
Fig. 5. Schematic diagram of ASP-MF-RO and A/O MBR-RO process ····· 25
Fig. 6. Calibration curve for carbohydrate using glucose as standard solution ····· 29
Fig. 7. Calibration curve for protein using BSA as standard solution 30
Fig. 8. Effect of SRT on TMP ····· 32
Fig. 9. Effect of SRT on EPS formation ····· 34
Fig. 10. Effect of SRT on EPS production and it's composition ····· 36
Fig. 11. COD concentration of raw and treated water and removal efficiency at different SRT ····· 37
Fig. 12. NH_4^+-N concentration of raw and treated water and removal efficiency at different SRT ····· 39
Fig. 13. Phosphorous concentration of raw and treated water and removal efficiency at different SRT ····· 41
Fig. 14. Comparison of COD removal efficiency in ASP and A/O MBR process ····· 44
Fig. 15. Comparison of NH_4^+-N removal efficiency in ASP and A/O MBR process ····· 46
Fig. 16. Comparison of TN removal efficiency in ASP and A/O MBR

process ····· 48

ABSTRACT

A Study on Wastewater Treatment by Anoxic/Oxic Type MBR-RO Process

Quan Hong-Hua
Advisor : Prof. Sun-Il Kim Ph.D.
Department of Chemical Engineering,
Graduate School of Chosun University

A membrane bioreactor (MBR) is an effective tool for wastewater recycling and treatment. MBR process has several advantages over conventional activated sludge process (ASP); reliability, compactness, and quality of water. The resulting high-quality and disinfected effluent suggests that MBR process can suitable for the reuse and recycling of wastewater.

An anoxic/oxic (A/O) MBR was applied to simultaneous removal of carbon and nitrogen components in sewage. In this study, at first, the efficiency of submerged MBR was investigated using hollow fiber microfiltration membrane with a constant flux of 10.2 $L/m^2 \cdot h$ at different solids retention time (SRT). Results show that protein/carbohydrate ratio increased and total extracellular polymeric substances (EPS) remained constant with SRT. Inorganic nitrogen removal efficiency increased with SRT due to a higher biomass concentration while phosphate was hardly removed. The removal efficiency of chemical oxygen demand (COD) was considerably high (over 80%) throughout the experiment.

Secondly, a lab-scale A/O MBR with reverse osmosis (RO) membrane was applied to treat the municipal wastewater. The A/O MBR-RO process is better than the conventional ASP in terms of consistent product quality including COD, inorganic nitrogen and total nitrogen. For the treatment of organic materials in municipal wastewater, the A/O MBR-RO process superior to the ASP. However, both processes showed little efficiency of phosphate removal because dissolved oxygen (DO) concentration in A/O MBR process was too high.

Ⅰ. 서 론

용수의 수요량이 증가하고 수자원도 한정되어 있는 상황에서 하·폐수의 재이용에 대한 관심이 높아지고 있다. 현재 사용되고 있는 생물학적 하·폐수처리법으로는 현재의 방류수 수질 기준도 안정적으로 준수하기 힘들며 특히 부유물질(suspended solids, SS) 제거가 완벽하지 않아 처리수 재이용을 위한 중수도 시스템으로도 부적절하다.

기존 생물학적 처리공정[1,2]의 최종 처리단계로 사용되는 침전조를 대신하여 분리막을 이용하는 분리막 생물반응조(membrane bioreactor, MBR)에 관한 연구가 30여 년 전부터 시작되었다. MBR에서는 분리막을 이용하여 반응기내의 미생물 농도를 높게 유지하여 유기물, 질소 성분 등의 처리효율을 높이고, 또한 막에 의해 부유물질, 미생물 등이 제거됨으로써 고·액 분리의 효율을 높이고 기존 생물학적 처리공정의 문제점을 해결할 수 있는 많은 장점을 가지고 있다.[3,4]

침지형 생물막 반응기는 기존의 고도처리나 재이용의 목적으로 2차 처리 시설 후속 공정으로 이용되는 막 결합형 처리 시스템과는 다르게 막 자체가 2차 생물반응기속에 들어가 최종 침전지의 대응으로서 고·액 분리(solid/liquid separation)를 수행할 수 있는 반응기를 말하는데 이는 단순한 고·액 분리의 역할을 함과 동시에 수질을 고도처리의 수준으로 끌어올려 이중의 효과를 볼 수 있도록 고안되었다.[5]

역삼투(Reverse Osmosis, RO)막은 유체 내에 가장 적은 범위의 물질을 처리하는데 유체내의 분자량이 100보다 큰 유기물질 뿐만아니라 용해성염인 무기물질을 95~98%까지 처리한다. RO막의 응용분야는 해수 담수화(desalination)로부터 음용수 또는 초순수제조 그리고 폐수 재이용 등의 전반적인 산업공정에서 널리 적용되고 있다.

본 연구에서는 폐수를 재이용하기 위한 고도처리 시스템으로서 무산소/호기형 조건의 침지형 MBR과 RO막을 결합한 시스템(A/O MBR-RO)을 이용하여 유기물과 영양염류를 제거하는 기술을 개발하고자 하였다. 이를 위하여 A/O MBR-RO 공정의 성능평가를 위해 침지형 A/O MBR에서 SRT(Solids Retention Time)변화에 따른 막 오염 특성과 유기물 및 영양염류의 제거특성을 조사하고, ASP(Activated Sludge Process)와 A/O MBR의 처리효율 및 ASP-MF-RO 공정과 A/O MBR-RO 공정에서의 처리효율을 비교 검토하였다.

Ⅱ. 문헌연구

II-1. 활성슬러지 공정*(ASP)*

활성슬러지 공정[6]은 유기물을 함유하는 폐수를 일정시간 폭기(曝氣)하여 호기성 박테리아와 원생동물(原生動物)이 번식하면서 젤라틴(Gelatin)상의 침전물이 형성되는데 이 침전물은 유기물을 흡착하고, 미생물은 부착된 유기물을 생물화학적으로 신속하게 산화·분해시킴으로써 폐수 중의 유기물질을 안정화시키는 방법이다. 1914년 Arderen 등[7]이 최초로 개발한 이래로 폐수처리장에서 가장 폭넓게 이용되는 생물학적 운전법으로 일반화되었다.

전처리 과정을 거친 유입 유기물이 폭기조로 주입되면 혼합액 형태의 활성슬러지는 용존 산소 농도 2.0 mg/L의 호기성 조건하에서 유기물을 섭취하면서 성장하게 되고, 반응조내 유기물은 생물학적 산화 반응에 의하여 제거된다. 연속되는 공정으로 일정 체류시간 동안 반응을 일으킨 슬러지 혼합액은 최종 침전조에서 농축 슬러지와 상층액으로 분리되며, 침전된 농축 슬러지의 일부는 반응조내 일정한 미생물 농도 유지를 위하여 반송되고, 일부는 폐기시키게 된다. 또한 최종 침전조에서 분리된 상층액은 최종 처리수로 방류된다.

기존 ASP는 다른 수처리 방법들에 비해 경제적이고 안전하다는 측면 때문에 하·폐수의 처리에 광범위하게 사용되고 있으나, 슬러지의 침강성에 따라 처리수의 수질이 크게 변동한다는 큰 단점이 있다. 슬러지의 침강성이 악화되어 팽화나 거품발생 현상이 발생할 경우에는 반응조내의 미생물 유실이 있게 되어 반응조 내의 미생물 농도가 점차 낮아지게 되므로 처리수의 악화를 초래한다.

*II-2.*막 결합형 활성슬러지 공정*(MBR)*

II-2-1. 막 결합형 활성슬러지 공정의 원리

활성슬러지 공정과 분리막을 결합하여 기존의 활성슬러지 공정의 중력·침전에 의한 고·액 분리를 막분리 기술로 대체하는 시스템이 개발되어 왔는데, 이러한 공정을 막 결합형 활성슬러지 공정[8]이라고 하며, 또한 활성슬러지법에 국한시키지 않고 일반적인 생물반응조와 분리막 공정을 조합시킨 것을 분리막 생물반응기(MBR)라 통칭하여 부르기도 한다. MBR은 기본적으로 유기물의 호기분해공정과 막분리공정을 이용한 고·액분리 공정을 동시에 수행한다.

MBR은 미생물과 처리수가 막을 통하여 물리적으로 분리되므로 일반 활성슬러지의 침전조에서 빈번히 발생하는 슬러지 벌킹과 pin-floc에 의한 슬러지 유실 현상을 방지하고 미생물 농도를 고농도로 유지할 수 있어 충격부하에 강하며 처리수질이 매우 안정적이다. 또한 미생물 성장계수가 낮은 질산화세균과 같은 독립영양세균의 경우 고농도로 유지할 수 있으므로 질산화 공정에 매우 효율적이다.

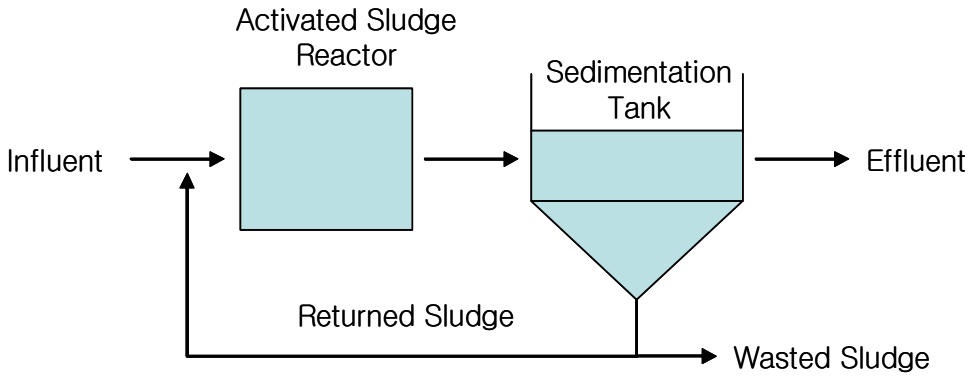
막분리공정은 분리막 세공크기나 처리하고자 하는 대상물질의 종류에 따라 MF(microfiltration), UF(ultrafiltration), NF(nanofiltration), RO(reverseosmosis) 등으로 분류할 수 있는데, MF막은 주로 부유물질이나 입자(particle)의 제거에 용이하고, UF는 단백질 등 분자량이 큰 용존성 물질까지 제거가 가능하다. NF막과 RO막은 이온 크기 정도의 배제효율을 나타낼 수 있다.

II-2-2. 막 결합형 활성슬러지 공정의 특성

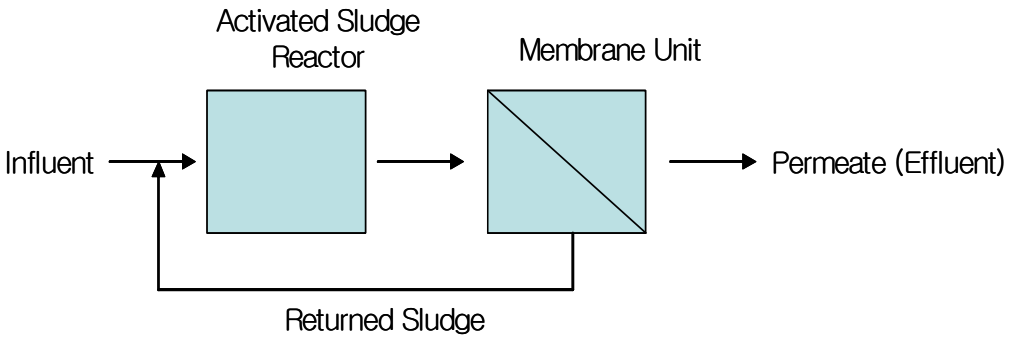
Fig. 1에 기존 ASP과 MBR의 개략도를 나타내었다. MBR은 분리막을 최종 침전조 대신 사용함으로써 최종 단계에서의 완벽한 고·액분리가 가능하며 활성슬러지 공정에 비해 다음과 같은 장점을 가지고 있다.

- 부유물질을 100% 제거할 수 있어 슬러지의 침강성에 관계없이 안정적인 처리가 가능하다.
- 활성슬러지법에 비해 미생물 농도를 3~4배 높게 유지하는 것이 가능하므로 폭기조의 용량이 감소하고 유기물 분해에 효과적이다.
- 침전조가 필요 없고 농축조 부피 또한 감소되므로 공정의 compact화가 가능하다.
- 슬러지 체류시간(SRT)의 극대화가 가능하여 질산화를 유도할 수 있으며, 잉여슬러지 발생량이 적어진다.
- 막 단독으로 제거할 수 없는 저분자의 용존 유기물질을 미생물이 분해 또는 균체성분으로 전환시켜 처리수질이 향상된다.
- 세균이나 바이러스의 제거가 가능하다.

이러한 장점으로 인하여 최근, MBR에 대한 연구 및 공정개발이 활발하게 이루어지고 있으며, 특히, 국내에서는 방류수 수질기준의 강화에 따라 하수처리공정인 BNR(biological nutrient removal)과 MBR결합공정에 관한 연구가 주류를 이루고 있다.



(a) Conventional Activated Sludge System

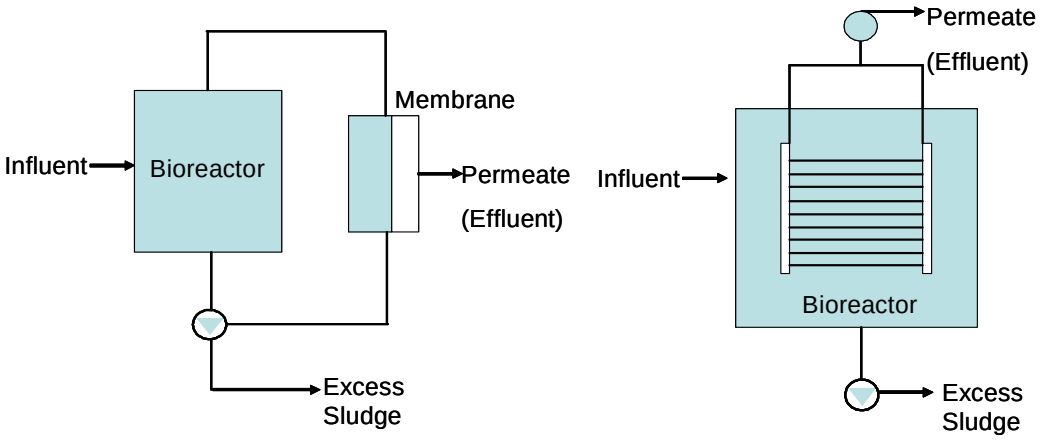


(b) MBR

Fig. 1. Conventional activated sludge system and MBR.

II-2-3. 막 결합형 활성슬러지 공정의 종류

막 결합형 활성슬러지 공정은 운전 방식에 따라 Fig. 2에서와 같이 외압형 MBR(external MBR, 혹 side-stream)과 침지형(submerged) MBR으로 나눌수 있다. 외압형 MBR은 폭기조 외부에 분리막 모듈을 설치하고 가압펌프로 폭기조 혼합액을 분리막모듈로 운송하여 유출수를 생산해내는 형태이지만, 침지형 MBR은 생물 반응기 내부에서 흡인(suction)을 통해 유출수를 생산하는 형태이다. 침지형 MBR은 외압형에 비해서 낮은 압력(약<0.3 bar)으로 운전이 가능하기 때문에 펌프에 소요되는 에너지 비용을 상당 부분 절약할 수 있는 장점이 있다. 외압형이 약 3~3.5 kWh/m^3가 소요되는 반면에 침지형은 약 0.5~2 kWh/m^3 정도의 동력이 소요된다. 따라서 MBR응용에서 과다한 에너지 비용 문제가 상당 부분 해결 되었다고 볼 수 있다. 또한 침지형은 미생물의 생육에 필요한 공기를 분리막 모듈로 향해 공급하여 막 표면에 쌓이게 되는 오염물질을 털어낼 수 있기 때문에 막 오염을 줄일 수 있는 부수적인 효과가 있다. 따라서 현재 전 세계적으로 상용화되어 가동 중인 MBR은 침지형을 사용하는 경우가 많다. 침지형 MBR의 분리막 모듈은 중공사형, 평판형, 관형이 사용되고 있다. 중공사형 모듈이 비교적 단위 부피당 가지고 있는 표면적이 크기 때문에 침지형 MBR에 자주 사용되는 편이다.



(a) External MBR (b) Submerged MBR

Fig. 2. Two different type of MBR.

II-2-4. 막 결합형 활성슬러지 공정에서 막 오염 제어

분리막을 이용함으로써 발생하는 MBR에 있어서 가장 중요한 막 오염 문제를 해결하기 위해 현재 많은 연구가 진행되고 있으며, 막 오염에 영향을 끼치는 인자는 크게 분리막의 성질, 운전조건, 여과대상 물질의 성질 등 3가지로 구분할 수 있다.

분리막 자체의 성질을 결정하는 인자로는 Fig. 3에 나타낸바와 같이 막모듈의 형태(configuration), 막의 재질(material), 소수성(hydrophobicity), 공극율(porosity), 세공의 크기이다.

이들 인자는 서로 개별적으로 막 오염에 영향을 주기보다는 복합적으로 영향을 미친다고 보는 것이 타당하다. 소수성 정도와 공극율은 막의 재질과도 깊은 연관이 있다. 막의 소수성이 증가할수록 막 표면과 활성슬러지간의 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)에 의해 막 오염은 증가하는 것으로 알려져 있다.[10] 그러나 상용화된 MBR에 사용되는 막은 모두 PP(polypropyene), PE(polyethylene), PS(polysulfone), PES(polyethersulfone), PVDF(polyvinylidene fluoride)와 같은 소수성 재질의 분리막들이다. 친수성막은 막 오염은 다소 줄일 수 있으나 기계적인 강도가 낮아서 압력에 약한 단점이 있다. 따라서 상용화된 분리막들은 소수성막의 표면을 친수성으로 개질하여 사용하고 있다.

운전 조건 중에서 가장 중요한 변수로는 표면 유속(CFV, Cross Flow Velocity), 구동 압력(TMP, Trans Membrane Pressure)과 HRT(Hydraulic Retention Time)/SRT를 들수 있다. 표면유속을 증가시키면 막 표면의 케이크층이 제거되는 효과를 얻을 수 있어 플럭스가 증가한다. TMP를 증가시키면 플럭스가 증가하다가 어느 정도 이상에서는 압력과 무관해진다. 가능한 압력이 지배하는 영역에서 운전하는 것이 막 오염을 줄일 수 있다. 또한 HRT/SRT는 MBR의 운전과 깊은 관련이 있기 때문에 SRT는 중요하다. MBR의 막 오염 인자 중에서 활성슬러지 플럭(floc)의 크기와 더불어 가장 중요한 지표로 평가 받고 있는 EPS(Extracellular Polymeric

Substances)는 SRT에 깊은 관련이 있다. EPS는 미생물이 세포밖으로 분비하는 고분자물질이며 주로 탄수화물, 단백질, 지질로 이루어져 있다. EPS는 활성슬러지 미생물들이 군집을 형성하게끔 하여 적당한 크기의 플럭을 만들 수 있도록 한다. 또한 EPS가 존재하면 오히려 bioflocculation에 방해가 되어 침강성이 좋지 않아지고, 점도 상승을 유발하여 막 오염을 유발한다고 보고되어 있다. 그러므로 미생물의 생육에 긍정적인 역할을 하는 EPS는 막 오염을 직접적으로 유발하는 것으로 알려져 있다.[11]

활성슬러지의 플럭 크기는 30~600 μm 정도이며 평균적으로 100 μm 내외인 것으로 알려져 있다. 플럭의 크기가 작아질수록 막 오염은 심화되는 것으로 알려졌다. 그런데 활성슬러지 플럭 크기를 결정하는 요인은 운전 조건에서 찾을 수 있다. 예를 들면 침지형보다는 외압형 MBR이 순환펌프를 사용하여서 플럭에 전단력 (shear force)이 가해지기 때문이다.

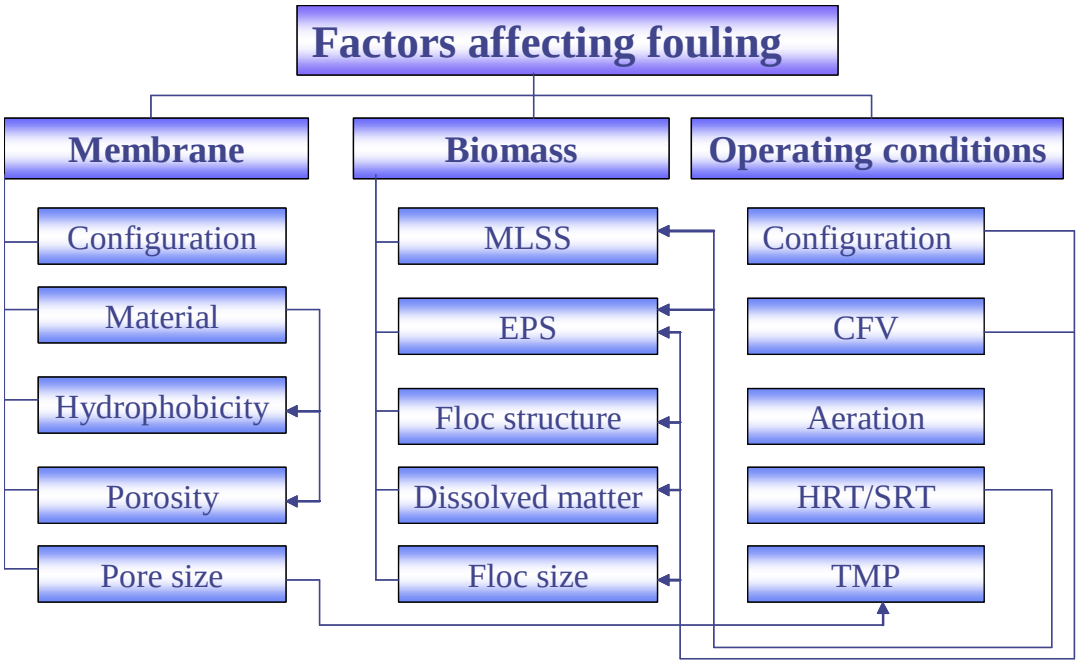


Fig. 3. Factors influencing membrane fouling in MBR process.[9]

II-3. 역삼투막 공정

II-3-1. 역삼투막 공정의 원리

역삼투막의 구조는 일반적으로 0.1～1.0 ㎛의 두께를 갖는 활성층과 50～150 ㎛의 두께를 갖는 다공질층 및 지지층으로 구성되어 있으며 활성층과 다공질층이 같은 물질로 이루어진 비대칭막(asymmetric membrane)과 활성층과 다공질층이 다른 물질로 이루어진 복합막(composite membrane)으로 크게 구분될 수 있다. 역삼투막은 역삼투 현상을 이용하여 용매와 용질을 분리하는 막이다. 농도차가 있는 용액을 반투막으로 분리해 놓으면 일정한 시간이 경과한 뒤 저농도 용액이 고농도 용액 쪽으로 이동하여 수위차가 발생한다. 이러한 현상을 삼투현상이라 하고, 이때 발생하는 수위차를 삼투압이라 한다. 반면에 다시 고농도 용액에 삼투압 이상의 압력을 가하면 저농도 용액쪽으로 물이 이동하게 된다. 이러한 현상을 역삼투현상이라 하며, 이 원리를 이용하여 용매와 용질을 분리하는 막분리 공정을 역삼투막 공정이라 한다.

II-3-2. 역삼투막 모듈의 특징 비교

역삼투막법에 많이 사용되는 막 모듈의 특징을 Table 1에 나타내었다. 나선형막이 가장 널리 사용되며,[12] 유량 및 제거효율, 설치면적 초기 투자비용 등의 경제성이 검토되어 설치되어져야 한다.

Table 1. Characteristics of RO Membrane Module

특성 (*Characteristic*)	중공사막 (*Hollow-Fiber*)	나선형막 (*Spiral wound*)	관형 및 평막 (*Tubular & Plate & Frame*)
유량 및 제거율	High	Moderate	High
pH 허용범위	4～10	4～7	4～7
설치면적당 생산	Excellent	Good	Fair
오염 저항성	Low	Medium	High
크리닝 용이성	Fair	Good	Excellent
단위 용량당 처리비율	Low	Low	Higher
사용압력 (PSI)	250～800	280～800	400～800
Product Pumping Required	Rarely	Occasionally	Always
전처리 및 막의 크리닝	복잡 (Complicated)	적당 (Moderate)	단순 (Simple)

II-3. 생물학적 질소·인 제거

질소나 인을 제거하는 방법에는 물리·화학적 처리법과 생물학적 처리법 등이 있는데, 일반적으로 생물학적 처리방법이 경제적이며, 운전이 용이하고, 처리장으로부터 제2의 오염물질의 발생 위험성이 적다는 장점 때문에 관심의 대상이 되고 있다.[13,14,15]

II-3-1. 생물학적 질산화 공정

생물학적 처리에 있어 미생물에 의한 질소제거는 암모니아성 질소를 질산성 질소까지 산화시키는 질산화(nitrification)반응과 질산이온을 질소로 환원하는 탈질소화(denitrification)반응으로 구성되어 있다. 따라서 수중에서 질소제거는 탈질소화 반응이 완료되어 최종적으로 질소가스 상태로 전환됨을 의미하며, 이는 질산화 반응이 선행되어야 후속적인 탈질소화 반응을 진행시킬 수 있다.

질산화는 자가 영향균(autotrophic)의 생물학적 과정으로 미생물 성장에너지는 암모니아와 같은 질소 화합물의 산화를 통해 이루어지며, 종속영양 미생물과는 달리 유기탄소보다 무기탄소(탄산가스)의 세포합성에 이용된다. 암모니아성 질소의 질산화는 *Nitrosomonas*와 *Nitrobacter*의 2종류의 미생물이 관여하는 2단계로 구성되어 있다. 첫 단계는 암모늄염이 아질산염으로 변환되고, 두 번째 단계에서는 아질산염이 질산염(nitrate)으로 변환된다. 암모늄염이 질산염으로 산화되는 양론식은 다음과 같다.

$$NH_4^+ + 1.5O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_2^- \ (Nitrosomonas)$$

$$NO_2^- + 0.5O_2 \rightarrow NO_3^- \qquad (Nitrobacter)$$

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow 2H^+ + H_2O + NO_3^- \quad \text{(총괄반응식)}$$

질산화정도는 짧은 체류시간, 낮은 산소 농도, 낮은 온도, 극한의 pH, 주요 영양소의 결핍 등에 의해 방해를 받는다.[16,17] 질산화균은 종속영향균보다 훨씬 낮은 비성장속도(specific growth rate)를 가지기 때문에 질산화는 슬러지 일령(sludge age)에 의존한다.[18]

II-3-2. 생물학적 탈질소화 공정

생물학적 탈질은 질산성 질소가 용존산소가 없는 상태에서 미생물에 의해 질소가스로 환원되는 과정으로 충분한 질산성 질소와 유기탄소원이 존재할 때 일어난다. 탈질과정은 질산성 질소(NO_3^--N)가 아질산성 질소(NO_2^--N)로의 환원과 두 가지의 중간과정을 거치면서 아질산성 질소(NO_2^--N)가 질소가스로 환원되는 두 단계로 나눌 수 있다.[19] 이 두 단계를 흔히 호흡(dissimilation)이라 한다.

이들에 대한 반응은 다음과 같다.

$$NO_3 \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$$

1단계 2단계

Pseudomonas, *Micrococcus*, *Achronobacter* 및 *Bacillus* 등 여러 종류의 종속영양 박테리아가 무산소 조건에서 탈질 미생물의 호흡과정에서 산소를 대신하여 질산성 질소(NO_3-N)를 질소가스(N_2)로 전환시킨다.[20]

위의 반응 외에도 온도, pH, 용존산소 등이 탈질속도에 영향을 미친다.

II-3-3. 생물학적 인 제거 공정

생물학적 인 제거의 핵심은 미생물을 혐기성(anaerobic)과 호기성(aerobic)상태에 교대로 노출시키는 것이다. 교대로 노출시키게 되면 미생물의 대사경로를

전환시키는 환경의 극한적인 변화에 의하여, 혐기성 인 방출 대사에서 호기성인 섭취가 정상수준 이상이 된다. 혐기성상태란 산소가 없는 조건을 말하며, 유입수내의 유기물(acetic acid와 같은 short chain fatty acid; SCFA)을 흡수하여 세포내에 PHB(Poly-β-hydroxybutyrate)로 저장을 하고, 이때, 전단계의 호기조건에서 흡수한 세포내의 인을 방출하면서 필요한 에너지를 공급한다.[21] 호기성 상태에서는 세포내에 저장된 PHB를 산화시키면서 방출된 인을 과량흡수하게 된다. 이를 인의 과잉섭취(luxury uptake)라 한다.

인은 미생물의 유지, 합성 그리고 에너지 전달에 사용될 뿐만 아니라 미생물에 의하여 저장되어 추후 이용된다. 과량의 인을 포함한 슬러지는 폐기되거나 또는 잉여분을 방출하기 위하여 슬러지 흐름(side stream)에 의하여 제거된다.

Ⅲ. 재료 및 방법

III-1 슬러지 배양

실험에 사용한 슬러지는 광주광역시에 소재한 K. J. Co. 내 슬러지 반송라인에서 채취한 후 실험실에서 59 mesh 체를 이용하여 협잡물을 제거하고 합성폐수로 장기간 적응시켜 실험에 사용하였다.

III-2 합성폐수

실험 중 유입수의 유기물질은 완전분해가 가능한 glucose를 단일 탄소원으로 사용하였으며, 질소원 및 인산원으로는 각각 NH_4Cl과 KH_2PO_4를 사용하였고, 완충용액으로는 $NaHCO_3$를 사용하여 합성폐수를 제조하였으며, 그 조성은 Table 2에 나타내었다. 또한 미량의 무기 영양물질은 농축용액으로 제조하여 외부 미생물에 의한 오염을 방지하기 위해 멸균기(autoclave)로 121 ℃, 1.5 kgf/cm^2 하에서 20 분간 고압증기로 멸균한 후 4 ℃로 냉장 보관하여 필요한 양만큼 혼합하여 사용하였다.

Table 2. Composition of Synthetic Wastewater

Composition	*Molecular weight (g/mol)*	*Concentration(mg/L)*
$C_6H_{12}O_6$	180.0	200(as COD)
NH_4Cl	53.5	40.00(as N)
KH_2PO_4	136.0	5.00(as P)
$NaHCO_3$	84.0	250
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.5	0.38
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	147.0	10.00
KCl	74.5	4.7
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246.0	50.00

III-3. 분리막 및 모듈

본 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 4에 나타내었다. 반응조는 장방형이고 유효 용적이 40 L이며, 투명아크릴로 제작하였다. 무산소조와 폭기조로 구분되며, 각각의 부피는 20 L이다.

실험에 사용한 분리막과 모듈의 사양은 Table 3에 나타내었다. 분리막은 ㈜ENE에서 생산한 MF막과 RO막을 사용하였다.

침지형 분리막 모듈의 하단부에 위치한 산기관은 폭기하는 동안 공기방울과 유체의 흐름에 의해 막 표면을 세척함으로써, 여과 수행시 발생하는 막 오염에 의한 여과 저항을 최소화 할수 있도록 설계하였다. 따라서 폭기는 세 가지 역할을 수행하는데, 첫째로 생물반응조에 용존산소를 공급하며, 둘째로 분리막의 표면에 쌓인 케이크 층을 제거함으로써 물리적인 세정 작용을 하고, 셋째로 반응조를 교반하여 반응조를 균일한 상태로 유지하는 것이다.[22]

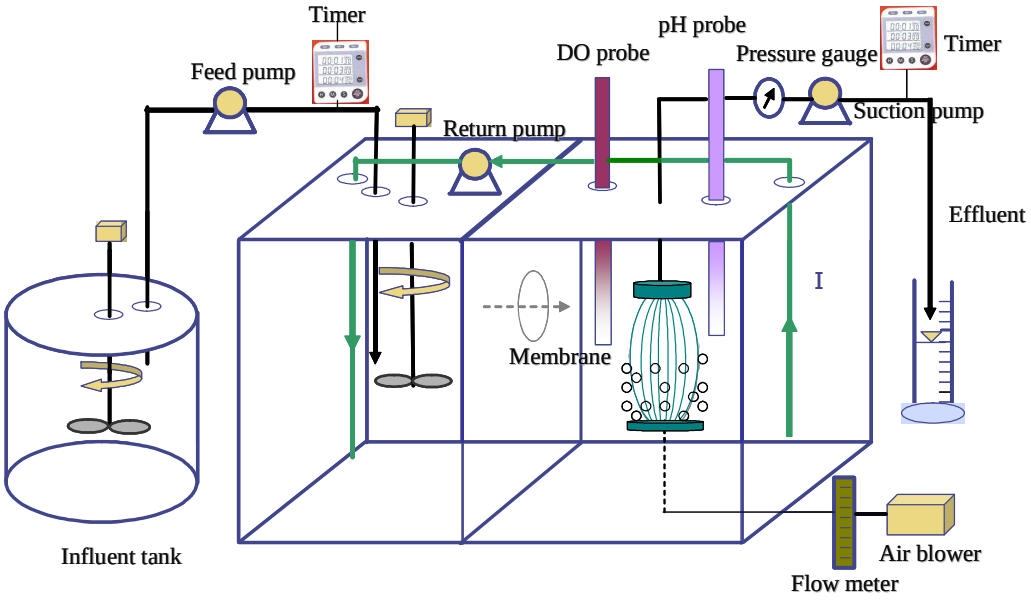


Fig. 4. Schematic diagram of the MBR.

Table 3. Specifications of the MF and RO Membrane

Module type(MF)	Hollow fiber
Module type(RO)	Spiral Wound
Pore size(MF)	0.2 μm
Material(MF)	PVDF
Material(RO)	Polyamide
Surface area(MF)	0.2 m^2
Outer diameter(MF)	2 mm
Inner diameter(MF)	1.8 mm

III-4. 실험방법

III-4-1. 침지형 막분리 공정에서 *SRT* 변화에 따른 운전조건

침지형 A/O MBR에서 SRT 변화에 따른 유기물 및 영양염류의 제거특성과 EPS의 특성을 관찰하기 위해, SRT를 10, 15, 25, 30 day로 변화시키면서 최고 압력이 35 cmHg에 도달 할 때까지 막 여과 실험을 수행하였다. 막 여과 실험의 운전조건을 Table 4에 나타내었다.

*III-4-2. ASP*와 *A/O MBR*의 운전조건

ASP와 A/O MBR의 폐수 처리효율을 비교하기 위해 ASP의 MLSS(Mixed Liquor Suspend Solids)농도를 3000±300 mg/L, A/O MBR의 MLSS농도를 5000±300 mg/L로 운전하였으며, pore size가 0.2 μm인 중공사형 MF막을 폭기조에 침지시켜 실험하였다. ASP와 A/O MBR 운전조건을 Table 5에 나타내었다.

*III-4-3. ASP-MF-RO*와 *A/O MBR-RO* 공정

ASP-MF-RO와 A/O MBR-RO 공정의 개략도를 Fig. 5에 나타내었다. ASP-MF-RO 공정은 일반적인 활성슬러지 공정(ASP)에 MF막과 RO막을 결합한 시스템으로 구성하였다. 한편 A/O MBR-RO 공정은 침지형 정밀여과막 생물반응조(MBR)와 RO막을 결합한 시스템으로 구성하였다. 2가지 공정의 운전조건은 Table 5에 나타내었다.

Table 4. Operating Condition of the Submerged MBR Process

MLSS(mg/L)	3200±300
HRT(hr)	24
Permeate flux($L/m^2 \cdot h$)	10.2
Maximum TMP(cmHg)	35
Air flow rate(L/min)	5.0
DO(mgO_2/L)	<4.37
Temperature(℃)	20～25
Pulsation time(min)	5/1

Table 5. Operating Condition of ASP and MBR Process

Operating Condition	*ASP*	*MBR*
Surface area	-	0.2 m^2
Pore size	-	0.2 μm
Material	-	PVDF
Module type	-	Hollow fiber
HRT(hr)	24	24
MLSS(mg/L)	3000±300	5000±300
Anoxic volume ratio(%)	17	52
Re-circulation flow ratio	1:1	1:1
Operation mode	Continuously	On:Idle=5min:1min
Working volume(L)	28	42
Maximum TMP(cmHg)	-	35
DO(mgO_2/L)	7～8	7～8
Temperature(℃)	20～25	20～25

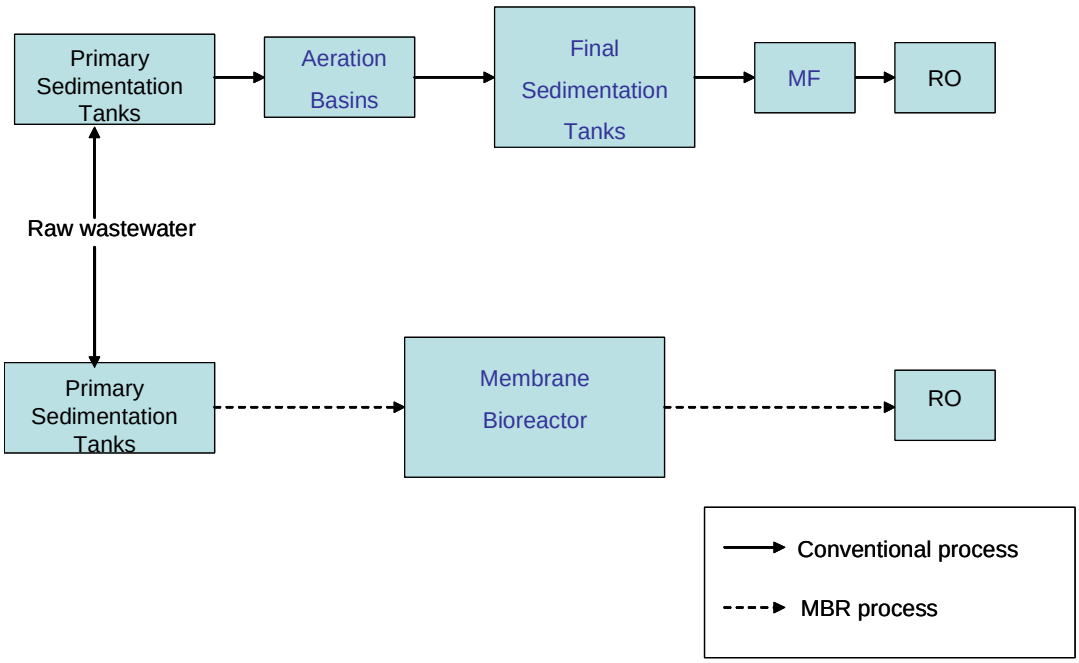


Fig. 5. Schematic diagram of ASP-MF-RO and MBR-RO process.[23]

III-5 분석방법

III-5-1. MLSS(Mixed Liquor Suspend Solids) 측정

활성슬러지 농도는 MLSS로 측정하였으며 유리섬유여지법, 중량법[24]의 방법에 의해 실행하였다. 미리 무게를 단 유리섬유여지(CF/C)를 여과기에 부착하여 5 mL의 시료를 여과시킨 다음 110 ℃에서 2 시간 건조하여 무게를 달아 여과 전후의 유리섬유여지의 무게차를 산출하여 MLSS를 구하였다.

III-5-2. COD 분석

용존 유기물의 농도를 COD(Chemical Oxygen Demand)로 나타내었다. 크롬 산화법에 의해 측정하였으며 고농도용 (high range, 0～3500 mg/L) COD 시약(HACH, USA)을 사용하였다. 시료를 COD reactor(HACH, USA)에 넣고 150 ℃에서 2 시간 동안 산화시킨 후 실온에서 방냉하여 620 nm에서 흡광도를 측정(DR2000, HACH, USA)하여 구하였다.

III-5-3. EPS(Extracellular Polymeric Substances) 추출

활성슬러지 플록에서 EPS의 추출 방법은[25,26,27,28] 여러 가지가 있으나 본 실험에서는 EPS를 미생물의 용혈이 적고 추출 효율이 가장 양호한 방법으로 알려져 있는 열처리법[28]을 이용하여 추출하였으며, 추출된 EPS는 단백질과 탄수화물의 성분을 측정하여 MLVSS(Mixed Liquor Volatile Suspend Solids)(g/L)

에 대한 값으로 환산총량으로 하였으며, 다음 식과 같이 표시된다.[29]

$$EPS(mg/g\,VSS) = \frac{protein\,(mg/\ell) + carbohydrate\,(mg/\ell)}{MLVSS(g/\ell)}$$

III-5-3-1. Sampling

반응조 내의 활성슬러지 20 mL를 취하여 3200 rpm으로 30 분 동안 원심분리하여 상층액은 버리고 증류수로 재부상시켜 혼합 후 원심분리하여 세척과정을 2회 반복하였다. 식염수(salt solution)를 시료와 같은 양으로 맞추어 재현탁(resuspension)하였다. 재현탁액을 100 ℃ 오븐에서 1 시간 동안 가열 후 상온에서 방냉한 후 이 현탁액을 다시 3200 rpm으로 30 분 동안 원심분리하여 상층액 만을 취하였다.

III-5-3-2. 탄수화물*(carbohydrate)* 측정

탄수화물 성분은 phenol-sulfuric acid[30,31]으로 측정하였다. 시료 0.6 mL에 5% phenol 용액 0.36 mL와 농 황산(con-H_2SO4)를 2.16 mL를 넣고 즉시 vortex mixer로 혼합한다. 시료를 실온에서 방냉시킨 후 480 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 검량선은 glucose를 표준물질로 하여 Fig. 6에 나타내었다.

III-5-3-3. 단백질*(protein)* 측정

단백질 성분은 lowry 법[32]에 의해 측정하였다. 시료 1.0 mL에 같은 양의 2 N NaOH와 lowry regent 1 mL를 넣고 10 분간 방치한 다음 Folin-cioclteuphenol reagent 0.1 mL 넣고 vortex mixer로 혼합 후 30 분 동안 방치한 후 750 nm에서 흡광도를 측정하였다. 검량선은 BSA(Bovine Serum Albumin, SIGMA)를 표준물질로 하여 Fig. 7에 나타내었다.

III-5-4. 기타 측정

용존산소(DO, Dissolved Oxygen)와 pH는 각 센서를 반응조 상부에 설치하여 측정하였으며, 질소 및 인 성분은 수질오염 공정시험법[33] 및 standard method[34]에 의하여 분석하였다. 분석 항목 및 측정방법은 Table 6에 나타내었다.

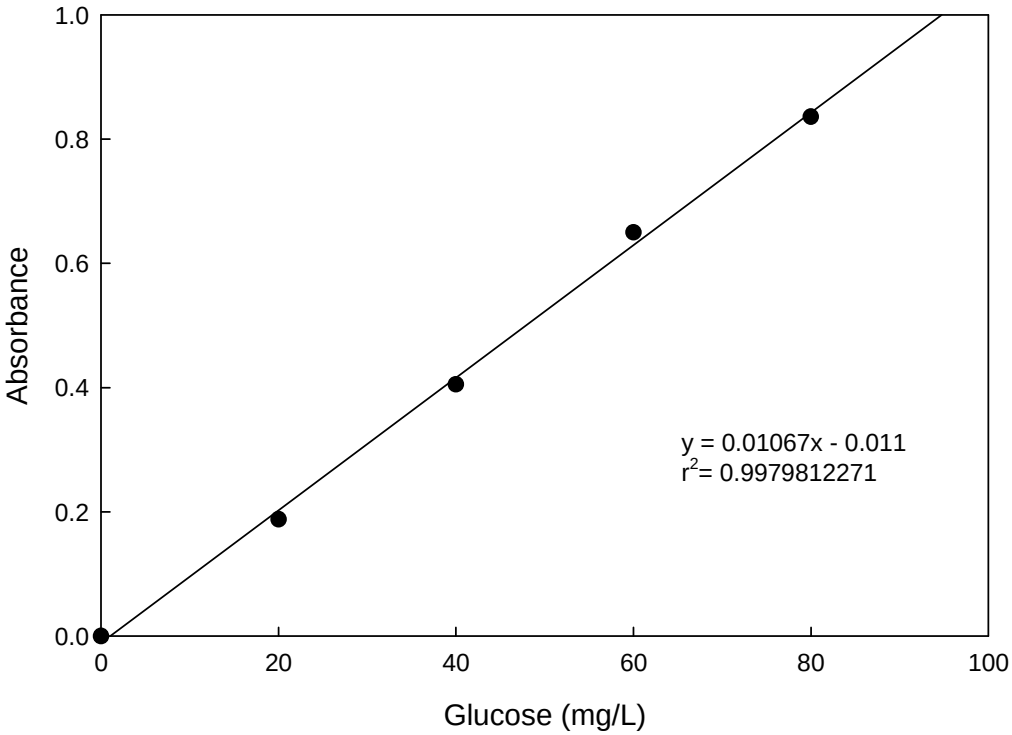


Fig. 6. Calibration curve for carbohydrate using glucose as standard solution.

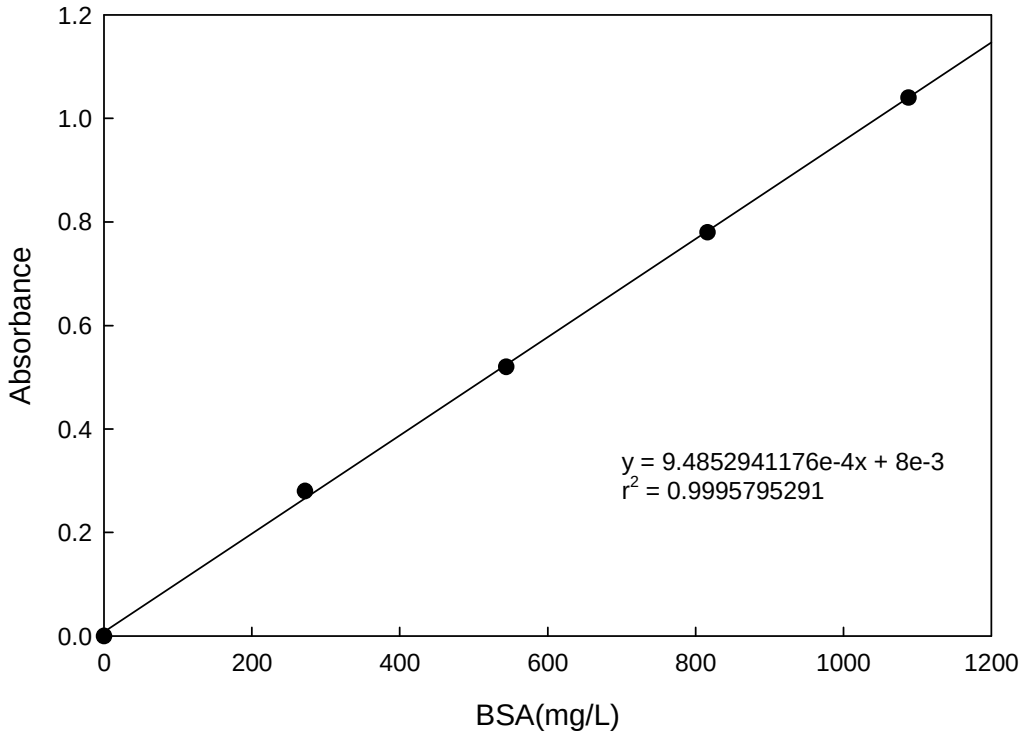


Fig. 7. Calibration curve for protein using BSA as standard solution.

Table 6. Parameters and Analytical Methods

Items	*Analytical Methods*	*Instruments*
Temp.	Directly method	pH meter(Corning, 440, USA)
pH	Electrode method	pH meter(Corning, 440, USA)
DO	Electorde method	DO meter (Orion, 810, USA)
TN	UV spectrophtometric method (220nm)	UV/VIS spectorphotometer (Shimadzu, UV-2101PC, Japan)
NH_4^+-N	Indo-phenol method (630nm)	UV/VIS spectorphotometer (Shimadzu, UV-2101PC, Japan)
NO_3^--N	UV spectrophtometric method (215nm)	UV/VIS spectorphotometer (Shimadzu, UV-2101PC, Japan)
PO_4^{3-}-P	UV spectrophtometric method (880nm)	UV/VIS spectorphotometer (Shimadzu, UV-2101PC, Japan)
TP	Ascorbic acid reductive method(880nm)	UV/VIS spectorphotometer (Shimadzu, UV-2101PC, Japan)

Ⅳ. 결과 및 고찰

IV-1 침지형 막분리 공정에서 *SRT* 변화에 따른 막 여과 특성

IV-1-1. SRT 변화에 따른 막 오염

Fig. 8은 반응조건을 일정하게 하고 최고 압력이 35 cmHg 될 때까지 SRT를 10, 15, 25, 30day로 증가시킴에 따라 막이 오염되는 시간과 TMP 사이의 관계를 나타내었다. 막 오염은 MBR에 있어 가장 중요한 문제 중의 하나이며, Fig. 8에서 알수 있는바와 같이 SRT가 증가함에 따라 막 오염이 쉽게 진행됨을 알 수 있다. 이는 긴 SRT에 의한 미생물 농도가 높아짐에 따라 막 표면에 슬러지 입자들의 빠른 침전을 통해 막 오염을 가속화되기 때문이다.

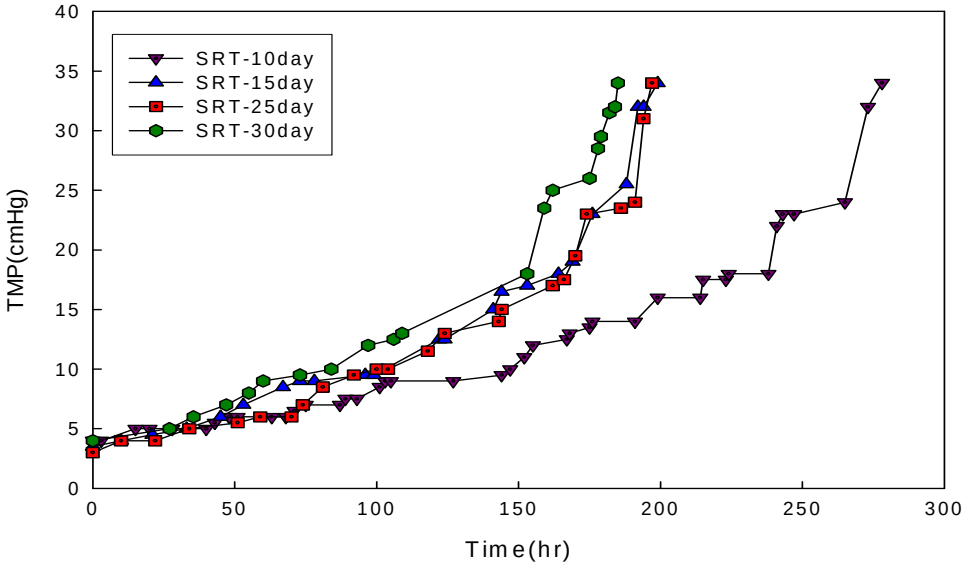


Fig. 8. Effect of SRT on TMP.

IV-1-2. SRT 변화에 따른 *EPS* 영향

IV-1-2-1. SRT 변화에 따른 *EPS*내 탄수화물, 단백질의 영향

EPS내의 탄수화물과 단백질은 MBR에서 막 여과성능을 낮추는 막 오염의 주된 요인으로 알려져 있으며 이들은 미생물 세포외각의 고분자 물질로서 높은 점성을 형성하는 주된 성분이다. 이러한 고분자 물질은 반응조내 미생물의 플록 형성에 도움을 줄뿐만 아니라 다른 부유물질의 부착을 가능하게 해준다고 보고되어 있으며[35,36], MBR에 있어 막 표면의 부착층 형성과 반응조 혼합액의 유기물 농도 상승에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

Fig. 9에 SRT 변화에 따른 EPS내의 탄수화물과 단백질의 농도변화를 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 EPS내에서 단백질이 대부분을 차지하고 있으며 탄수화물은 SRT가 증가함에 따라 감소하는 경향성을 보였다. 이는 단백질이 EPS내에서 주된 작용을 한다는 것을 알수 있으며, SRT가 증가함에 따라 낮은 F/M비에 의해 이용 가능한 탄소원인 미생물 플록내의 탄수화물의 농도는 줄어드는 것으로 사료된다.

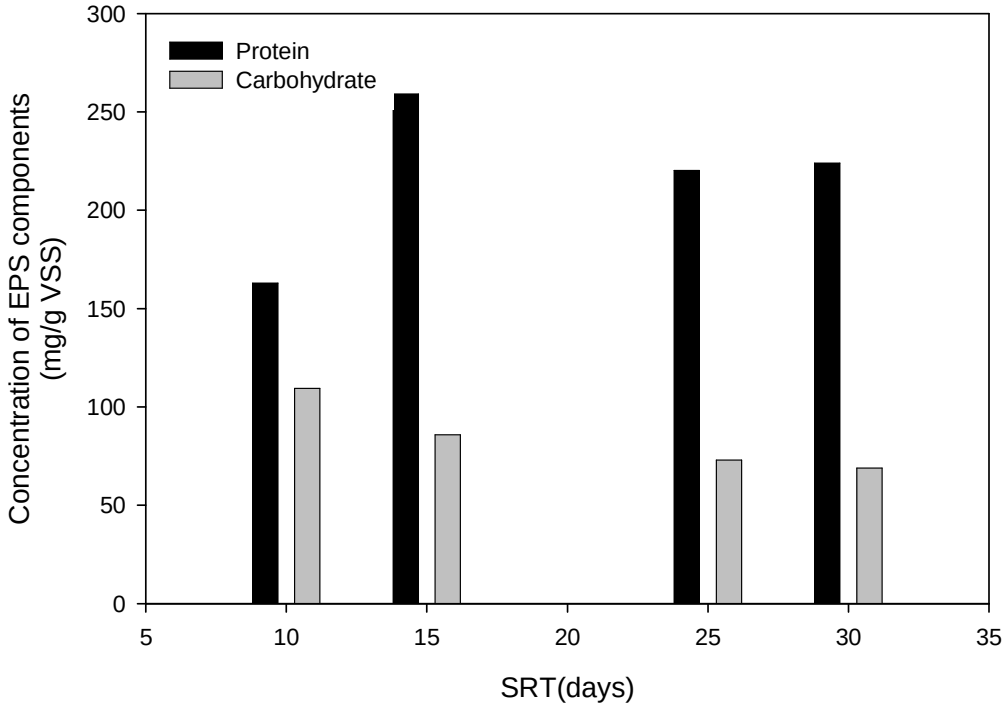


Fig. 9. Effect of SRT on EPS formation.

IV-1-2-2. EPS 총량 및 *EPS*내 단백질과 탄수화물의 비에 대한 영향

Fig. 10은 SRT 변화에 따른 EPS총량과 EPS내 단백질과 탄수화물의 비(P/C, protein/carbohydrate)를 나타내었다. Mukai 등[37]의 연구에서는 막 결합형 생물반응공정에서 EPS내 단백질에 대한 탄수화물의 비(P/C)가 큰 반응조에서 투과수량이 낮게 나타났으며, 본 연구에서도 SRT가 증가함에 따라 P/C비가 증가하였으며 막 오염이 심화되었다. 신 등[38]의 연구에서는 낮은 EPS에서도 단백질에 대한 탄수화물의 비(P/C)에 따라 막 오염에 미치는 영향이 현저하게 달라지므로 침지형 막분리 반응조 운전시 EPS총량 뿐만 아니라 EPS내 단백질 농도를 관찰하는 것이 중요하다고 하였다.

Fig. 10에 나타난바와 같이 EPS총량은 SRT 변화에 별다른 영향을 미치지 않는다는 것을 알수 있었다. Gulas 등[39]의 연구결과에서도 EPS의 생산은 반드시 높은 SRT의 슬러지에서 고정적이고 내생적인 단계에만 국한되어 있는 것이 아니라 상당한 양의 EPS가 낮은 SRT를 가진 슬러지에서도 추출이 된다고 보고하였다. 다른 연구자들은 이와 달리 높은 SRT에서 내부신진대사가 대부분을 차지할 경우가 급속성장이 일어날 때보다 더 많은 양의 EPS가 생성된다고 지적하고 있다. 현재까지의 연구에서 SRT 변화에 따른 EPS에 대한 영향은 성분조성의 변화는 있지만 EPS총량에는 별다른 변화가 없는 것으로 보고되었다.

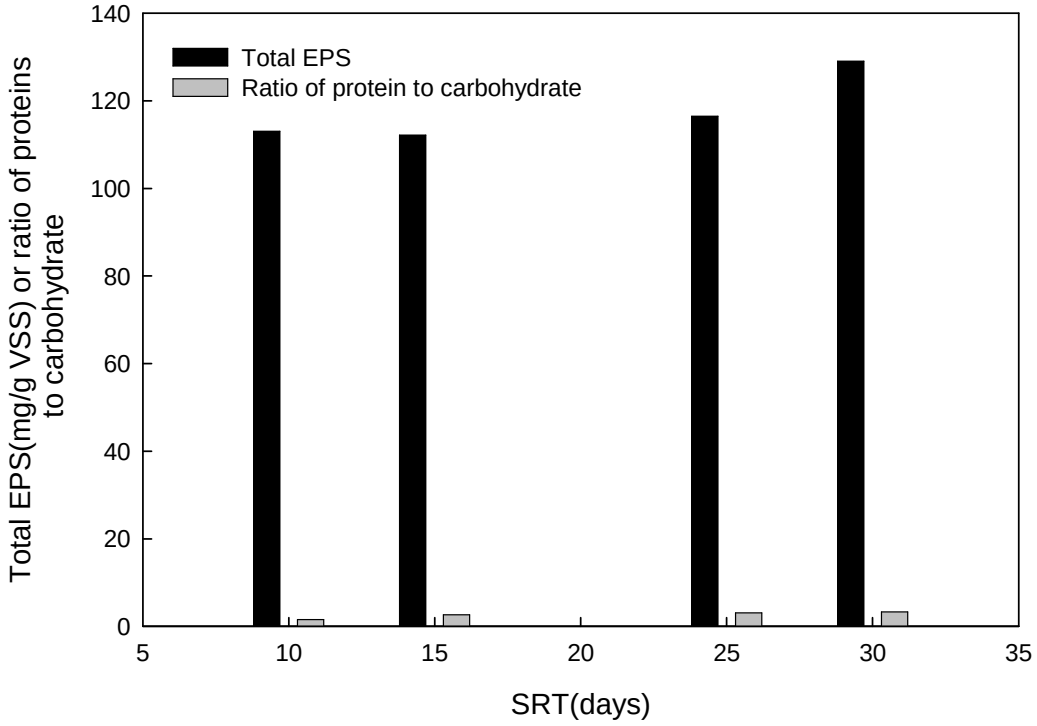


Fig. 10. Effect of SRT on EPS production and it's composition.

IV-1-3. SRT 변화에 따른 유기물 제거효율

Fig. 11에 SRT를 10, 15, 25, 30 day로 증가시키면서 유입수와 유출수의 COD 농도 및 제거효율을 나타내었다. SRT 30 day에서의 COD 제거효율은 71.82%~97.96%이며, SRT 25 day에서의 제거효율은 68.53%~97.71%, SRT 15 day에서의 제거효율은 78.58%~98.16%, SRT 10 day에서는 73.39%~90.42%로 COD의 평균 제거효율은 SRT값과 유입수의 농도 변화에 관계없이 평균적으로 80%이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 유기물 제거효율이 높은 이유는 유입수의 탄소원이 glucose로서 생분해성 COD(Biodegradable COD; BDCOD)이기 때문인 것으로 사료된다.

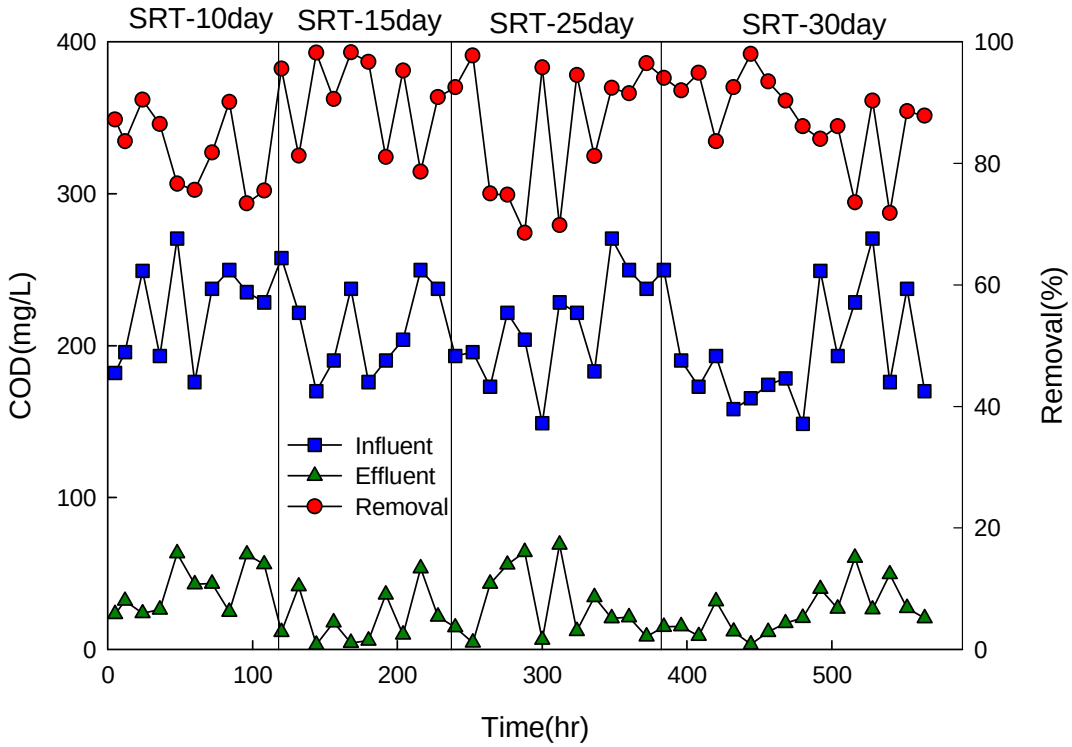


Fig. 11. COD concentration of raw and treated water and removal efficiency at different SRT.

IV-1-4. SRT 변화에 따른 암모니아성 질소 제거효율

MBR에서는 폭기조에서 질산화가 일어나며 무산소조에서 탈질소화가 일어난다. 그런데 암모니아성 질소를 질산성 질소로 산화시키는 *Nitrobactor*의 증식이 BOD를 분해하는 일반적인 박테리아보다 느리므로 대개 그 양이 충분하지 않아 기존 생물학적 처리에서는 질산화율이 떨어지는 문제가 있다. 그러나 MBR에서는 SRT가 매우 길어 성장속도가 느린 질산화와 관련 박테리아의 농도가 높아 질산화가 거의 100% 일어난다고 한다.[40]

또한 NH_4^+-N의 제거는 대부분 반응조내에서 일어나며 막 여과에 의한 추가적인 제거가 거의 관찰되지 않은 것은 NH_4^+-N의 이온이 너무 작아 막에 의한 물리적 제거의 영향이 크지 않기 때문이다.

Fig. 12에 운전기간 동안 SRT 변화에 따른 NH_4^+-N 농도의 유입, 유출, 및 제거효율을 나타냈다. SRT 30 day에서의 제거효율은 73.62%～96.47%이며, SRT 25 day에서의 제거효율은 69.74%～82.47%, SRT 15 day에서의 제거효율은 47.45%～80.16%, SRT 10 day에서는 29.82%～76.48%로 나타나 SRT가 증가함에 따라 NH_4^+-N의 제거효율은 증가함을 보였다. 이는 SRT가 증가함에 따라 질산화 관련 박테리아의 농도가 높아져 질산화율이 증가한 것으로 사료된다.

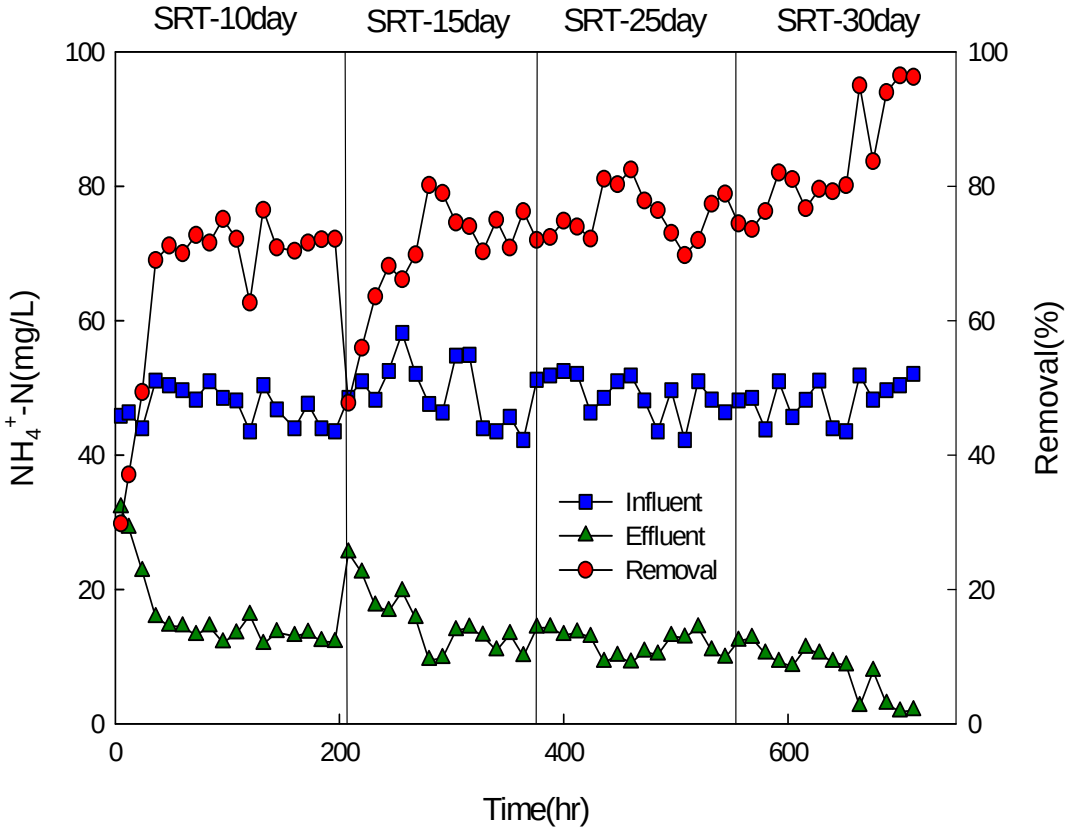


Fig. 12. NH_4^+-N concentration of raw and treated water and removal efficiency at different SRT.

IV-1-5. SRT 변화에 따른 인산염인의 제거효율

생물학적 인 제거 메커니즘은 혐기성 상태에서 방출한 에너지를 호기성 상태에서 미생물이 인을 과잉섭취(luxury uptake)하여, 미생물을 슬러지로 폐기함으로써 반응조 밖으로 내보내는 방식이다. 인 제거효율은 COD나 질소제거에 비하여 제거효율이 이상적이지 못하다.

Fig. 13에 나타낸바와 같이 전체 운전기간동안 인의 제거효율은 SRT 변화와 상관없이 상대적으로 낮은 것을 보였는데 이는 무산소조에서 DO의 농도가 높아 인의 방출이 일어나지 않아 폭기조에서의 인의 과잉섭취가 일어나지 않은 결과로 판단된다.

침지형 MBR에서 SRT 변화에 따른 유기물과 영양염류의 제거효율을 Table 7에 나타내었다.

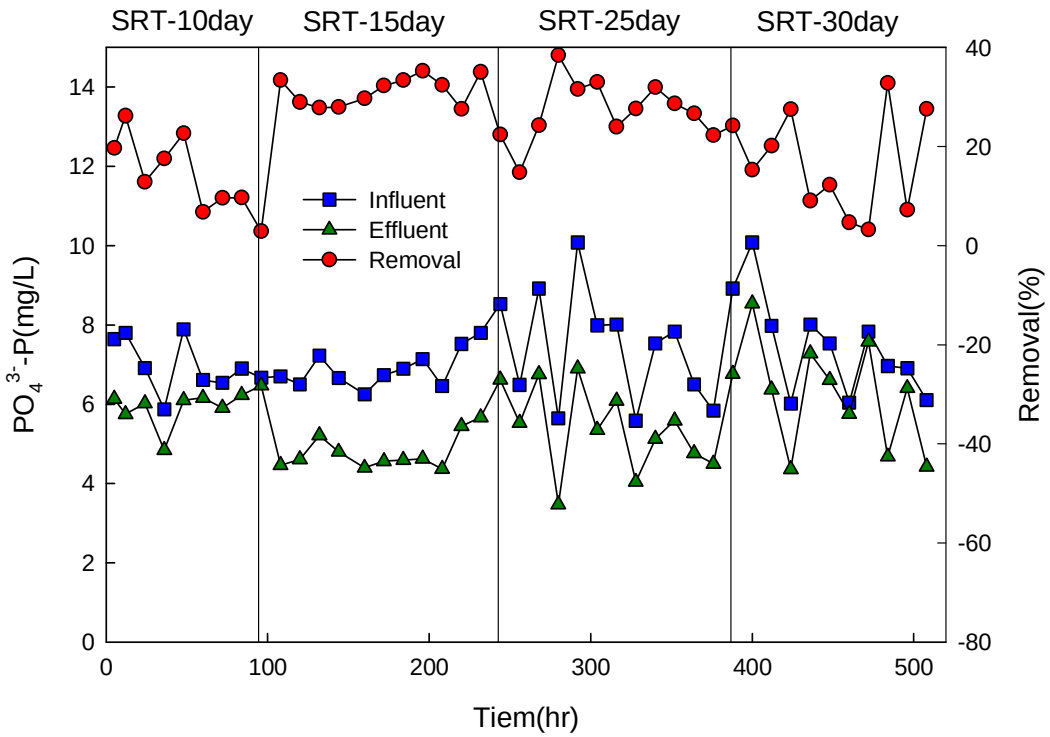


Fig. 13. Phosphorous concentration of raw and treated water and removal efficiency at different SRT

.

Table. 7. Effect of SRT on Removal Efficiency

Parameter	*SRT 30day*	*SRT 25day*	*SRT 15day*	*SRT 10day*
NH_4^+-N(%)	73.62～96.47	69.74～82.47	47.48～80.16	29.82～76.48
PO_4^{3-}-P(%)	3.22～32.80	14.79～38.40	2.9～35.20	6.8～26.18
COD(%)	71.82～97.96	68.53～97.71	78.58～98.16	73.39～90.42

*IV-2. ASP*와 *A/O MBR*의 처리효율

IV-2-1. 유기물 제거효율

Fig. 14는 ASP과 A/O MBR에서의 COD 제거효율을 나타내었다. ASP에서의 제거효율은 69.04%~94.43%이고, A/O MBR에서는 77.39%~98.95%를 나타내었다. A/O MBR에서의 COD 제거효율이 ASP보다 높은 이유는 분리막을 결합함으로써 침전분리로 제거할 수 없던 부유물질을 분리막에 의해 완전 배제시키기 때문이다.

또한 분리막에 의한 고·액분리 과정에서 부유물질 뿐만 아니라 고분자량의 유기물도 동시에 배제할 수 있어 생물학적 분해기회를 증진시킬 수 있다. 따라서 A/O MBR에서는 침전분리에 따르는 미생물의 유실이 일어나지 않아 다양한 미생물군을 폭기조 안에 유지할 수 있어 COD 제거효율이 높게 나타남을 알수 있었다.

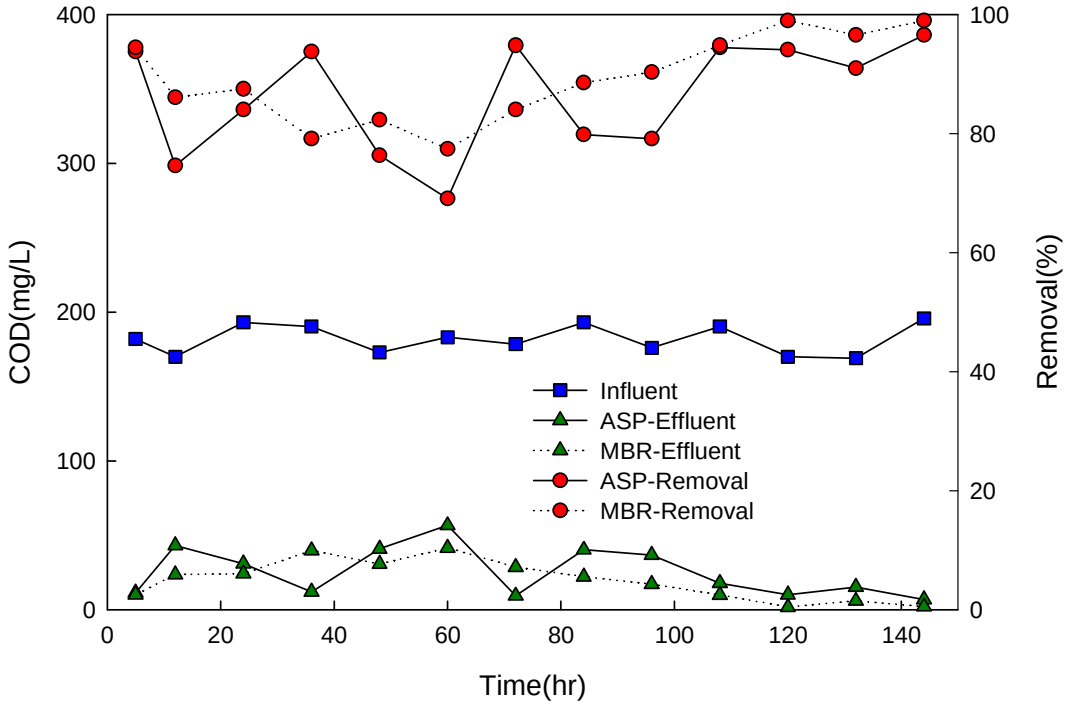


Fig. 14. Comparison of COD removal efficiency in ASP and A/O MBR process.

IV-2-1. 암모니아성 질소 제거효율

MBR을 이용한 일반 하수 및 고농도 폐수의 질산화에 대한 연구는 많은 연구자들[41,42]에 의해 수행되었다. 이들의 연구결과에서 MBR이 유기물 제거는 물론 질산화에도 매우 효과적인 공정이라고 보고되었으며, 0.1~3.3 $kgNH_4/m^3/d$의 높은 암모니아성 질소부하에서도 고농도의 질산화 미생물이 반응조내에 존재할 수 있게 되어 90% 이상의 높은 제거효율을 얻을 수 있다고 한다.

Fig. 15에 ASP과 A/O MBR에서의 질산화 처리효율을 비교하여 나타내었다. ASP에서의 질산화율은 65.31%~76.76%이고 A/O MBR에서는 67.10%~88.58%의 제거효율을 보였다. 질산화균은 호기성 상태에서 유기물을 이용하는 미생물들과 경쟁을 하게 되는데, 상대적인 기질 비성장속도가 느려 긴 SRT를 갖는 시스템이 필수적인 제한조건이다.

일반적으로 질산균이 질소제거 반응의 제한단계로 간주되는데 질산균은 성장계수가 매우 작아 부유성장 반응기에서 높은 정도의 질산화를 일으키기 위해서는 3~4일 이상의 SRT가 필요하다. 이를 위해서는 미생물의 재순환이 필수적이나 중력 침강조를 이용하는 기존 시설에서는 슬러지 농도가 높아지면 효과적인 고·액분리가 잘되지 않기 때문에 어려운 점이 많다. 그러나 MBR에서는 슬러지 침강특성에 관계없이 질산화에 필요한 슬러지의 체류시간을 얻을 수 있어 질산화에 매우 효과적이다. 또한 고농도의 미생물은 질산화에 필요한 시간을 단축시킬 수 있으며, 암모니아와 같은 저해물질에 대해서도 고농도의 부하가 가능할 것으로 사료된다.[43]

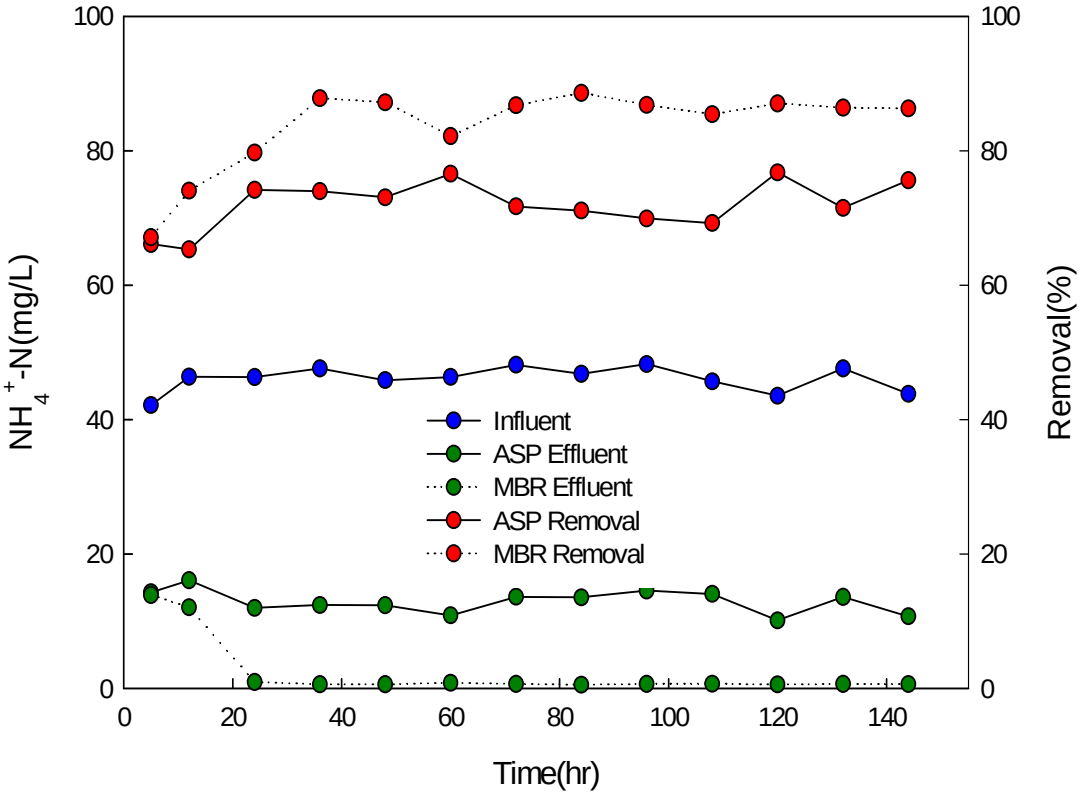


Fig. 15. Comparison of NH_4^+-N removal efficiency in ASP and A/O MBR process.

IV-2-3. 총질소 제거효율

TN 제거는 미생물 합성에 의한 제거, 암모니아 탈기에 의한 제거, 그리고 질산화/탈질소화에 의한 N_2로의 전환으로 구분할 수 있다.

Fig. 16에서는 ASP과 A/O MBR에서의 TN의 제거효율을 나타냈다. ASP에서의 제거효율은 30.40%~64.58%이고, A/O MBR에서는 39.88%~65.63%이므로 ASP보다 전반적으로 약간 높은 제거효율을 나타났다. 그 이유는 ASP에서는 무산소조가 없어 원활한 탈질소화가 이루어지지 않은 반면에, A/O MBR에서는 막에 의한 높은 슬러지 체류시간에 의한 박테리아의 성장과 막 사이에 형성된 무산소지역에서 탈질소화가 원활하게 이루어졌기 때문으로 사료된다.

IV-2-4. 인 제거효율

생물학적 인 제거의 핵심은 미생물을 혐기성과 호기성상태에서 교대로 노출시키는 것이다. 교대로 노출시키게 되면 미생물의 대사경로를 전환시키는 환경의 극한적인 변화에 의하여, 혐기성 인 방출 대사에서 호기성 인 섭취가 정상수준 이상이 된다. PO_4^{3-}-P와 TP제거효율은 ASP에서는 1.2%~10.69%, 0.8%~10.80%이고, A/O MBR에서는 9.41%~53.72%, 6.01%~45.71%이었다. A/O MBR에서는 ASP보다 약간 높은 제거효율을 보였지만 전반적으로 볼 때 상당히 낮은 수준의 제거효율을 나타냈다. 이는 A/O MBR에서는 무산소조에서 과잉 DO의 존재로 인해 인의 방출이 원활하지 않아 폭기조에서의 인의 과잉섭취가 일어나지 않았으며, ASP에서는 혐기조와 무산소조가 모두 존재하지 않아 인의 방출이 거의 일어나지 않은 것으로 사료된다. Table 8에 ASP과 A/O MBR에서 유기물과 영양염류의 대한 제거효율을 나타내었다.

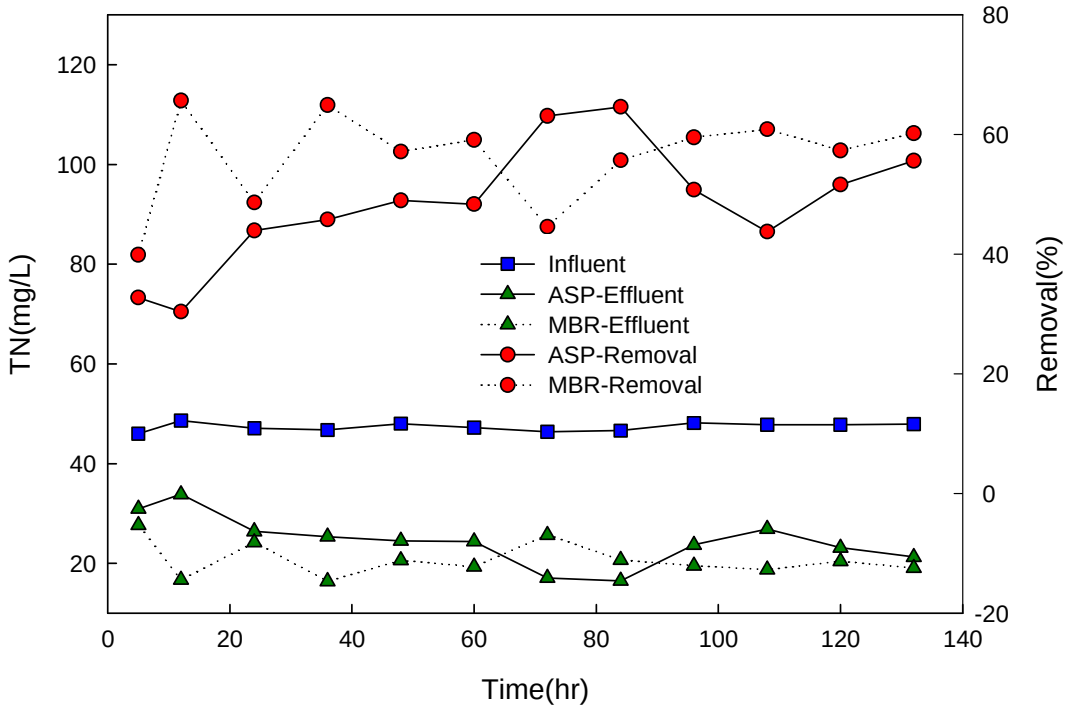


Fig. 16. Comparison of TN removal efficiency in ASP and A/O MBR process.

Table 8. Comparison of Removal Efficiency between ASP and MBR Process

Parameter	*Feed(mg/L)*	*Permeate(mg/L)*		*Removal(%)*	
		ASP	*MBR*	*ASP*	*MBR*
NH_4^+-N	42.13～48.23	10.11～16.08	0.534～13.86	65.31～76.76	67.10～88.58
TN	46～48.62	16.5～33.84	16.41～27.65	30.40～64.58	39.88～65.63
PO_4^{3-}-P	7.53～7.83	6.74～8.75	3.408～7.09	1.2～10.69	9.41～53.72
TP	6.94～7.08	5.982～12.04	3.64～6.30	0.8～10.80	6.01～45.71
COD	169.83～195.75	6.81～56.67	1.78～41.38	69.04～94.43	77.39～98.95

IV-3. ASP-MF-RO 공정과 *A/O MBR-RO* 공정의 처리효율

Table 9에 ASP-MF-RO 공정과 A/O MBR-RO 공정의 처리효율을 나타내었다. ASP-MF-RO 공정과 A/O MBR-RO 공정에서 COD의 제거효율은 82.26%~95.47%, 86.43%~99.65%, NH_4^+-N의 제거효율은 92.68%~97.28%, 95.06%~99.21%, TN의 제거효율은 84.85%~94.49%, 93.56%~98.42%, PO_4^{3-}-P의 제거효율은 99.15%~99.89%, 99.67%~99.92%, TP의 제거효율은 71.08%~99.41%, 82.26%~99.58%로 각각 나타났다. 이 결과를 토대로 ASP-MF-RO 공정과 A/O MBR-RO 공정에서 모두 높은 제거효율을 나타내었다. 이것은 두 공정의 마지막 단계에서 사용한 RO막에 의해 부유물질, 미생물, 일반 유기화합물질 및 중금속의 완벽한 제거는 물론 이온성 물질에 대한 높은 제거효율을 나타내었기 때문으로 사료된다. 또한 ASP-MF-RO 공정에 비하여 A/O MBR-RO 공정이 약간 높은 제거효율의 차이를 보인 것은 RO 유입전의 각각의 공정에서 ASP-MF시스템에 비하여 침지형 A/O MBR시스템의 처리 효율이 더 우수하였기 때문이다.

Table 9. Comparison of Removal Efficiency between ASP-MF-RO and MBR-RO Process

Parameter	*Feed(mg/L)*	*Permeate(mg/L)*		*Removal(%)*	
		ASP-MF-RO	*MBR-RO*	*ASP-MF-RO*	*MBR-RO*
NH_4^+-N	42.13～48.23	1.389～3.74	0.40～2.52	92.68～97.28	95.06～99.21
TN	46～48.62	2.63～7.2	0.75～3.06	84.85～94.49	93.56～98.42
PO_4^{3-}-P	7.53～7.83	0.0086～0.0659	0.0058～0.1278	99.15～99.89	99.67～99.92
TP	6.94～7.08	0.039～1.939	0.027～1.189	71.08～99.41	82.26～99.58
COD	169.83～195.75	13.02～51	1.006～39.01	82.26～95.47	86.43～99.65

V. 결 론

본 연구에서는 침지형 A/O MBR에서 SRT 변화에 따른 막 오염 특성과 유기물 및 영양염류의 제거효율을 조사하였으며, ASP와 A/O MBR 및 ASP-MF-RO와 A/O MBR-RO 공정에서의 처리효율을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침지형 A/O MBR에서 SRT가 증가함에 따라 COD 제거효율은 SRT 변화에 의존하지 않고, 평균 80%이상의 제거효율을 나타내었다. NH_4^+-N 제거효율은 SRT가 증가함에 따라 증가하였으며, PO_4^{3-}-P 제거효율은 SRT 변화에 의존하지 않았다. 막 오염 물질은 EPS내의 단백질이며, SRT가 증가함에 따라 P/C비가 증가하여 막 오염을 가속화시켰으나, EPS총량은 SRT 변화에 의존하지 않았다. 그러므로 EPS내의 P/C비가 EPS총량보다 막 오염에 더 직접적인 영향을 미쳤다.

2. ASP와 A/O MBR에서 COD 제거효율은 69.04%~94.43% 및 77.39%~98.95%, NH_4^+-N는 65.31%~76.76% 및 67.10%~88.58%이며, TN는 30.40%~64.58%, 39.88%~65.63%, PO_4^{3-}-P는 1.2%~10.69%, 및 9.41%~53.72%, TP는 0.8%~10.80% 및 6.01%~45.71%로서 A/O MBR의 제거효율이 ASP보다 높게 나타났다.

3. ASP-MF-RO 공정과 A/O MBR-RO 공정의 COD 제거효율은 82.26%~95.47% 및 86.43%~99.65%, NH_4^+-N 제거효율은 92.68%~97.28% 및 95.06%~99.21%이며, TN 제거효율은 84.85%~94.49% 및 93.56%~98.42%, PO_4^{3-}-P 제

거효율은 99.15%～99.89% 및 99.67%～99.92%, TP 제거효율은 71.08%～99.41% 및 82.26%～99.58%로서 A/O MBR-RO 공정의 제거효율이 ASP-MF-RO 공정보다 높게 나타났다.

참고문헌

1. L. V. Benefiled and C. W. Randall, "Biological process design for wastewater treatment", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.(1980).
2. G. A. Ekama and G. V. R. Marais, Wat. Poll Control, ***85***, 101(1986).
3. Kothari, A.L. and Corrado, J, "Application of membrane anaerobic reactor system for the treatment of industrial wastewater", PURDUE, ***39***:627-636(1984).
4. Roullet, R., "The treatment of wastewater using an activated sludge bioreactor coupled with an ultrafiltration module", Proceeding of Workshop on Clean Technology, AIT:171-178(1989).
5. Hyunhee, "Fouling characteristics in pilot-scale submerged membrane bioreactor" pp6, Civil Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology.
6. 수질오염방지기술 제2편 pp439.
7. Metcalf and Eddy, Inc. "Wastewater engineering treatment, disposal, and reuse", 3rd ed., New York, MC Graw-Hill(1991).
8. 김홍기, "A Study on the sewage sludge reduction process using pre-treatment and membrane separation" 성균관대학 과학기술대학원 환경공학과 석사학위 논문(2005).
9. Chang IS, Clech PL, Jefferson B, Judd SS "Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment", *J of Environmental Engineering*, ***128***(11), 1018-1029(2002a).
10. Chang IS, Lee CH and Ahn KH, "Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system", "The effect of floc

structure on membrane fouling", *Separation Sci & Tech.* ***34***(9), 1743-1758(1999).

11. Chang IS and Lee CH, "Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system, The effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling, Dealination, ***120***(3), 221-233(1998).
12. 한창성, "R/O Membrane 공법을 적용한 타이어공장의 폐수처리 재이용에 관한 연구" 전남대학교 환경공학과 석사학위논문(2005).
13. Manning, Jone, F. and Irvine, R.L., The Biological removal of phosphorus in a sequencing batch reactor, J. WPCF, ***57***(1) 87-94(1985).
14. Yeoman, S., Stephenson, T. and Lestr, J.N., "The removal of phosporus during wastewater treatment": A Review. Envir. Poll, ***49***, 183-233(1998).
15. Comeau, Y., Hall, K. J. and Hancock, R. E. W.,"Biochemical model for enhanced biological phosphous removal", *Wat. Res,* ***20***(12) 1511-1521(1986).
16. S. Villaverde, P. A. Garcia-Encina and F. Fdz-Polanco, "Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters", *Wat. Res.* Vol ***31***, 1180(1997).
17. Camilla Grunditz[M] and Gunnel Dalhammar*, "Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter", *Wat. Res.* Vol ***35***, 433(2001).
18. 한성수, "MBR(Membrane Bioreactor)공정에서 슬러지 체류시간이 막 오염 및 생물학적 처리에 미치는 영향" 서울대학교, 석사학위논문 (2003).
19. Rao Y. Surampalli, R.D. Tyagi, O. karl Scheible & James A. Heidman, "Nitrification, Denitrification and phosphorus removal in SBR", *Bioresource Technology*, ***61***, 151～157(1997).

20. Painter H.A., "A review of literature on lnorganic nitrogen metabolism in micro-organism", *Wat. Res.*, ***4*** 393-450(1970).
21. 高敬旻, "Nitrate inhibition을 최소화한 SBR의 질소/인 동시제거" 고려대학교, 석사학위논문(2001).
22. 손희규, "Effect of chemical coagulation on the performance of a submerged membrane bioreactor" 서울대학교, 석사학위논문(2000).
23. Jian-Jun Qin, Kiran Arun Kekre, et, "New option of MBR-RO process for production of NEWater from domestic sewage" *Membrane Scienc*e, (2005).
24. 한국산업인력공단의 출제 기준에 따른 수질환경기사 장준영, 장철현 共著 출판사: 성인당 4-142~4-143.
25. Foster C.F.. "Activated sludge surfaces in relation of the sludge volume Index." *Wat. Res.*,5:861~870, (1985).
26. Magara Y. and Nambu S.. "Biochemical and physical properties od an activated sludge on settling characteristics." *Wat. Res.*, ***10***:72~77, (1976).
27. Kiff R. J. and Thompson R.. "Physical method for the extraction of bacterial exopolymers from activated sludge biomass." *Biotechnology Letters*, 1:183~186, (1979).
28. Brown M J. and Lester H. N.. "Comparison of bacterial extracellular polymer extraction methods." Applied and Environmental Microbiology, ***40***: 179~185, (1980).
29. Shin H. S., Kang S. T. and Nam S. Y.. "Effect of carbohydrate to protein ratio in EPS on Sludge Settling Characteristics." *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, ***5***:460~464, (2000).
30. 한국생화학회. 실험 생화학, 개정 3판 탐구당, (1997).

31. Dubois M., et al.. "Colormetric method of determination of sugars and related substances." *Anal. Chem.,* ***25***:350～356, (1956).

32. Lowry O. H., et al.. "Protein measurement with the folin phenol reagent." *Bio. Chem,* ***193***:265～375, (1951).

33. 수질오염공정시험방법, 환경부, 1997

34. APHA., AWWA., WEF.. "Standard methods for the examination of water and wastewater". 19th ed. American public health association, Washington D.C., (1995).

35. Jin W. Lee.. "Production of zoogloea gum by zoogloea ramigera with glucose analogs." *Biotechnology Letters*, ***19***:799～802, (1997).

36. Cooper, T. A.. "Expolysaccharide production from lactose by wild type and polyhydroxybutylate minus strains Zoogloea ramigera." AM. Chem. Soc. 198th National Meeting, Miami, U.S.A. (1989).

37. Mukai. T, et al.. "Ultrafiltration behavior of extracelluar and metabolic products in activated sludge system with UF separation process." Proc. of asian waterqual 97, Seoul, 1499～1504, (1997).

38. 신항식, 안현희, 강석태. "침지형 막분리 공정의 막오염 요인 연구(Ⅰ)." 한국물환경학회지, ***5***:415～420, (1999).

39. B.Q.Liao et al.."Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleaeability" *Wat. Res*. Vol. ***35***, No. 2,pp. 339-350 (2001).

40. 김규진 윤성호, "Membrane Bioreactor (MBR)를 이용한 오・폐수 처리" *J. Korean Ind. Eng. Chem*. Vol. ***12***, No. 3, May, 239-248 (2001).

41. 홍성표, "Nitrogen removal and membrane filtration properties of membrane sequencing batch reactor" 서울대학교, 석사학위논문 (2000).

42. 류장현, “Livestock wastewater treatment using Anoxic/Oxic type MBR″ 광운대학교, 석사학위논문 (2002).
43. 안용태, “Treatment of High-strength Nitrogen Wastewater using a Combined anaerobic/aerobic System″ 한국과학기술원, 석사학위논문(2002).