



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2015年 8月
석사학위논문

막분리 활성슬러지법에서 초음파의 영향

조선대학교 대학원

토 목 공 학 과

이 의 준

막분리 활성슬러지법에서 초음파의 영향

Effect of Ultrasonification on a Membrane Bioreactor

2015년 8월 25일

조선대학교 대학원

토 목 공 학 과

이 의 준

막분리 활성슬러지법에서 초음파의 영향

지도교수 김 성 홍

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함

2015년 4월

조선대학교 대학원

토 목 공 학 과

이 의 준

이의준의 석사학위논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교수 박길현 (인)

위원 조선대학교 교수 박정웅 (인)

위원 조선대학교 교수 김성홍 (인)

2015년 5월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT

제 1 장 연구배경 및 목적	1
제 2 장 이론적 고찰	2
2.1 막(Membrane)	2
2.1.1 막의 정의	2
2.1.2 막의 역사	2
2.1.3 막의 특징	3
2.2 막분리의 종류	3
2.2.1 분리특성에 따른 막의 분류	3
2.2.2 모듈특성에 따른 막의 분류	6
2.2.3 재질특성에 따른 막의 분류	10
2.3 침지형 막분리 활성슬러지법(MBR)	13
2.3.1 막분리 활성슬러지법의 특징	13
2.3.2 막분리 활성슬러지법의 형태	15
2.3.3 막분리 활성슬러지법의 영향인자	17
2.4 생물학적 유기물 및 질소, 인제거	22
2.4.1 생물학적 유기물 제거	22

2.4.2 생물학적 질소 제거	26
2.4.3 생물학적 인 제거	31
2.5 슬러지 가용화 방법	32
2.5.1 기계적 처리	33
2.5.2 화학적 처리	33
2.5.3 열적 처리	34
2.5.4 생물학적 처리	35
2.5.5 전기적 처리	35
2.6 초음파 처리	36
2.6.1 초음파의 정의	36
2.6.2 초음파의 응용원리	36
2.6.3 공동화 현상(Cavitation)	36
제 3 장 실험 재료 및 방법	38
3.1 침지형 막분리 활성슬러지법	38
3.2 초음파 결합 침지형 막분리 활성슬러지법	43
제 4 장 결과 및 고찰	48
4.1 MLSS 및 운전압력의 변화	48
4.2 COD의 제거 효율	50
4.3 인 농도의 변화	52
제 5 장 결 론	53

참 고 문 헌 55

감사의 글 60

표 목 차

표 1.1 하수슬러지 처리/처분 현황	1
표 2.1 막 재질의 분류	11
표 2.2 하수슬러지 가용화 유형	32
표 3.1 실험에 사용된 평판형 막 제원	40
표 3.2 인공하수 성분표(100L 기준)	41
표 3.3 초음파 발생장치의 제원	45
표 3.4 초음파 출력장치 초기 제원	46

그림 목 차

그림 2.1 관형 모듈	6
그림 2.2 증공사형 모듈	7
그림 2.3 평판형 모듈	8
그림 2.4 나권형 모듈	9
그림 2.5 Cellulose의 화학구조	12
그림 2.6 Polyamide의 화학구조	12
그림 2.7 막 여과 막분리 활성슬러지 공정	15
그림 2.8 2성분계 모델을 적용한 처리시설에서의 생물학적 분해 (질산화, 탈질산화와 혐기성처리에서 기존 활성슬러지법)	22
그림 2.9 3성분계 모델을 적용한 처리시설에서의 생물학적 분해 (생물학적 탈인 및 탈질 공정)	23
그림 2.10 생물학적 질산화 공정	27
그림 2.11 생물학적 인 제거 공정	31
그림 2.12 초음파의 응용원리	37
그림 3.1 침지형 막분리 활성슬러지 공정 실험장치 개요도	39
그림 3.2 침지형 막분리 활성슬러지 공정 실험장치	39
그림 3.3 초음파 결합 침지형 막분리 활성슬러지 공정 실험장치 개요도	43
그림 3.4 초음파 결합 침지형 막분리 활성슬러지 공정 실험장치	44
그림 4.1 기존 MBR과 초음파를 결합한 MBR의 MLLS와 압력의 변화	48
그림 4.2 기존 MBR과 초음파를 결합한 MBR의 COD 변화	50

그림 4.3 기존 MBR과 초음파를 결합한 MBR의 PO₄-P 변화 52

ABSTRACT

Effect of ultrasonification on a Membrane Bioreactor

Lee Eui Jun

Advisor : Prof. Kim Sung Hong, Ph.D

Department of Civil Engineering

Graduate School of Chosun University

The Membrane bioreactor(MBR) has now become an attractive option for the treatment of waste waters, as evidenced by their constantly rising numbers and capacity. It combines activated sludge treatment with a membrane separation process. For the sewage treatment, MBR is excellent for the treatment of COD(Chemical oxygen demand), SS(Suspended solid) and microorganisms. But, sludge concentration is increased in a bioreactor over a long operation time. When sludge concentration is increased, membrane fouling occurs.

This study focused on the evaluation of performance of the MBR combined with a ultrasonic system, ultrasonic system for the advanced treatment of sewage in terms of COD, SS and PO_4-P . The laboratory scale with capacity of 28.8L/day had operated for fifty days with two operational patterns, namely Mode1(non-Ultrasonic) and Mode2(combined ultrasonic). Mode1's membrane fouling occurred, because Mixed Liquor Suspended Solid(MLSS) is increased. So membrane's surface scrubbed. Due to the ultrasonic operate that Mode2's MLSS is decreased. So membrane contamination slacken. Also the COD's processing ratio of Mode1 and Mode2 were excellent over 95%. However, the COD was increased 2.8mgCOD/L by ultrasonic treatment. MBR needs an aerobic process and anaerobic process for phosphorus treatment. In this study, Mode1's phosphorus processing ratio was 38%, because only aerobic process was

performed. Mode2's phosphorus was increased by ultrasonic treatment, because ultrasonic splits sludg. So phosphorus was dissolved in sludge. This study demonstrates that the combination of MBR and ultrasonic process is an excellent technology as membrane fouling and COD treatment. But, this process needs phosphorus treatment process.

1. 연구 배경 및 목적

하·폐수처리의 대표적인 생물학적 처리법인 활성슬러지법은 유기물을 호기조 내의 미생물들이 분해, 섭취 후 침전조에서 중력침전을 통해 농축 슬러지와 처리수로 고액 분리 된다. 이 공법은 중력침전에 의존하기 때문에 유입원수의 수질이나 처리조건이 변동하면 미생물의 종류나 상태가 변화되기 쉽고, 처리수질이 불안정해진다. 또한 포기조 내의 미생물 농도를 높게 유지하는 것이 곤란하기 때문에 장치의 소형화가 어렵다. 따라서 미생물을 확실하게 분리할 수 있고, 미생물농도를 높게 유지할 수 있을 뿐 아니라 고도처리가 가능한 막분리 활성슬러지법이 현재 각광받고 있다(박재로,2005).

막분리 활성슬러지법(Membrane Bioreactor; MBR)은 기존 활성슬러지법인 부유형 생물처리법과 막모듈의 결합으로 생긴 공법으로 높은 처리효율, 낮은 생산율과 쉬운 고형물체류시간(Sludge Retention Time; SRT)의 조작 등의 여러 가지 면에서 기존의 활성슬러지 공정보다 많은 장점을 가지고 있는 공법이다. 그러나 MBR 시스템을 가동하다 보면 높은 SRT와 완벽한 고액분리로 인해 잉여슬러지가 고농도가 되어 막의 파울링현상에 영향을 미치기 때문에 일정 농도 이상의 슬러지는 제거해야 한다.

표1.1 하수슬러지 처리/처분 현황

단위 : 천 톤/년

	재활용	육상매립	소각	해양투기	연료화	기타
2003	152	113	280	1,626	-	96
2006	336	43	307	2,012	-	43
2009	740	441	416	1,428	-	-
2012	1,234	531	1,276	-	322	245

위 표1.1과 같이 슬러지는 여러 가지 방법으로 처분되고 있는데 런던협약'96의정서가 2006년 3월 24일 발효되어 2011년부터는 해양투기가 불가능해졌기 때문에 많은 양이 소각되었다.

본 연구에서는 MBR공법과 잉여슬러지 초음파 분해기술을 결합하여 잉여슬러지의 처리에 대한 새로운 방안을 연구하였다. 활성슬러지 공정의 호기조 안에 초음파를 조사하여 필요 이상의 고농도로 증가하는 혼합액 현탁고형물(Mixed Liquor Suspended Solid; MLSS)을 억제할 뿐 아니라 Membrane을 통해 걸러진 처리수의 COD와 PO₄-P를 분석하여 초음파 처리가 MBR시스템에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 막(Membrane)

2.1.1. 막의 정의

막(Membrane)이란 두 개의 삼차원 균일 상(phase)을 분리시키고 있는 상으로, 막의 물리·화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환 속도가 좌우되는 제 3의 상이다. 막은 모든 이동현상의 저항이 총 집중되어 있으며 이 저항은 물질에 따라 다르다. 그러므로 물질에 따라 막을 통한 이동속도가 다르며, 이로 인해 물질의 분리가 일어난다. (임동국,2012)

2.1.2. 막의 역사

1748년 Jean Nollet에 의한 삼투현상에 관한 실험 이래로 1829년 Thomas Graham의 고체물질 속에서의 기체와 액체의 확산연구를 통하여 최초로 막을 이용한 물질분리가 시작되었다. 합성고분자 분리막의 경우, 1846년 Fick의 Cellulose Nitrate 막의 개발을 시작으로 Loeb와 Sourirajan의 Intergrally Skinned Asymmetric Hyperfiltration Membrane의 개발을 통하여 1960년부터 1980년까지의 20년 동안 많은 막소재 및 응용 기술의 연구가 추진되었다. 1800년 중반 T. Graham에 의하여 기체 분리막의 용해, 확산모델이 제시된 이래로 기체 분리막에 대한 연구는 조금씩 발전하였으나 오랫동안 실용화되지 못하였다. 1950년대에 들어서면서 기체 분리막에 대한 연구가 본격적으로 수행되었는데 Dupont사는 용융 Polyester 중공사막을 개발하여 혼합기체로부터 수소와 헬륨을 분리하였으며, Monsanto사가 Polysulfone 중공사막에 Dimethylsiloxane을 코팅한 복합 중공사막으로 수소분리용 기체 분리막을 상업화 하였다. 그 후 1960년경부터는 미국에서 탈염을 위해 역삼투막을 중심으로 연구 발전되어서 공업용수의 제조와 특정물질의 분리, 폐수의 재이용, 음용수의 생산 등의 여러 분야에서 활용되고 있다.(Metcaff 등,2004)

2.1.3. 막의 특징

막의 특징에는 분리, 농축, 분획, 격리, 고정 및 흡착이 있다. 막은 여과의 기본적인 특징인 상 변화와 약품 첨가 없이 고체와 액체, 액체와 액체 그리고 가스의 분리와 농축이 가능하다. 또한 용질 혹은 미립자를 분자량이나 크기에 대응하여 개별적으로 분리하는 것이 가능하며 막에서의 격리는 다른 성질의 액체 혹은 물질이 막 사이에서 양자가 혼합되지 않게 분리상태에 있는 것을 말한다. 한외여과막과 정밀여과막은 비교적 큰 세공경의 내표면에서 막의 분리와 흡착을 동시에 행한다.

2.2. 막분리의 종류

2.2.1. 분리특성에 따른 막의 분류

막은 공극 크기별로 체거름 현상에 의해 부유물질, 콜로이드, 고분자 물질 등의 분리가 이루어지며 다음과 같이 구분된다.

1) 정밀여과막 (Microfiltration Membrane; MF)

정밀여과막의 공극크기는 50nm이상으로 일반적인 운전 범위는 0.08~2.0 μ m이다. 또한 여과성능은 0.5m³/m²·day이상, 탁도 제거성능은 0.05NTU 이하이며 제거 대상물질은 부유물질, 콜로이드, 세균, 조류, 바이러스 및 일부 박테리아이다.

막의 재질로는 Cellulose 계통이나 PTFE(Polytetrafluoroethylene)등 여러 고분자물질 등이 적합하다. 정밀여과 공정에서 추진력은 압력차로 표시되는데 이때 압력차는 일반적으로 10 ~ 100psi이다(임동국,2012).

정밀여과막은 다른 막분리 공정보다 높은 투과플럭스를 가지며, 재래식 응집, 침전 여과에 비하여 투과수질이 좋다. 그리고 높은 투과플럭스, 용이한 세척, 적용의 유연성 및 경제성 등으로 적용이 넓고 발전 속도가 빠른 장점이 있다. 또한 해수담수화 전처리, 막여과 정수 뿐 아니라 식품산업, 화학공업, 제약산업 등 다양한 분야에 적용시킬 수 있지만 정밀여과막은 다른 분리막에 비해 공경이 크기 때문에 공극 안으로 콜로이드가 들어가 내부 폐색을 일으킬 우려가 높다는 단점이 있다.

2) 한외여과막 (Ultrafiltration Membrane; UF)

한외여과막의 공극크기는 2~50nm으로 일반적인 운전범위는 0.005~0.2 μ m이다. 또한 여과성능은 0.5m³/m²·day이상, 탁도 제거성능은 0.05NTU 이하이며 제거 대상물질은 큰 분자, 콜로이드, 대부분의 박테리아, 일부 바이러스 및 단백질이다. 이 방법은 역삼투법과 유사한 분리조작법으로 압력차를 추진력으로 사용한다. 한외여과에서 사용하는 압력차는 10~100psi 범위인데 이는 분자량이 큰 입자는 상대적으로 삼투압이 낮기 때문에 삼투압 이상의 압력을 가할 때 고압을 필요로 하지 않기 때문이다. 한외여과법은 수학적 모델링이 역삼투압과 같으나, 근본적으로 역삼투법과 상이하다(Metcalf 등,2004).

한외여과막은 현미경으로 관찰해도 세공을 볼 수 없는 것이 정밀여과막의 다른 점이며 일반적으로 비대칭성 구조로 선택분리기능을 가진 표면 활성층 및 다공성의 지지층으로 구성되어 있다. 그리고 공경보다 큰 물질은 필터에 의해, 작은 물질은 확산 작용에 의해 제거된다.

3) 나노여과막(Nanofiltration Membrane; NF)

나노여과막의 공극크기는 2nm 이하로 일반적인 운전범위는 0.001~0.01 μ m이다. 또한 여과성능은 0.05m³/m²·day이상이며 제거 대상물질은 유기물, 농약, 맛/냄새물질, 합성세제, 칼슘이온, 마그네슘이온, 황산이온, 질산성질소 등이다.

나노여과는 역삼투막과 한외여과막의 처리범위의 중간범위 분자량을 수백에서 수천인 용매를 처리하는 과정이다. 나노여과는 역삼투의 변형으로 작은 용매분자 분리에 사용하나 자당(sucrose)과 같은 약간 큰 분자까지도 분리가 가능하다. 나노여과막은 보통 배제율(NaCl) 20~70%, 유기용매는 200~500의 분자량을 보인다. 분획분자량은 역삼투막과 한외여과막의 중간적 특성을 지니며, 주로 2가 이온이나 저분자물질이 분리 대상이 된다. 하지만 조작압력이 높아 경제성이 떨어진다. 증발법 등에서 스케일을 유발시키는 이온 물질을 제거하기 위한 전처리 등에 사용되고 있다.

4) 역삼투막 (Reverse osmosis Membrane; RO)

다른 용질 농도를 가진 두 용액이 삼투압에 의해 분리되었을 때, 막 양편에 화학적 성질의 차이가 존재하게 된다. 유한한 부피를 갖는 시스템에서는 압력차가 화학적 성질의 차이와 균형이 맞을 때까지 흐름이 계속된다. 이 균형을 이루고자 하는 압력차를

삼투압이라고 하며, 삼투압은 용질의 특성 및 농도, 그리고 온도의 함수이다. 만일 반대방향이면서 삼투압보다 큰 압력구배가 막을 통해 가해지면 더욱 농도가 큰 지역에서 낮은 지역으로의 흐름이 발생하고 이것을 역삼투라고 한다.

역삼투막의 공극크기는 2nm이하로 일반적인 운전범위는 0.0001~0.001 μ m이다. 또한 여과성능은 0.1m³/m²·day이상이며 제거 대상물질은 매우 작은 분자, 색도, 경도, 금속 이온, 염소이온, 해수 중의 염분 등이다. 역삼투막은 세공이 거의 존재하지 않아 5micelle간의 간격을 통하여 물질투과가 행해진다. 역삼투법에서는 유기고분자의 dielectric 계수가 낮기 때문에 용존염이 이막에 잘 흡착되지 않을 뿐 아니라 고압에서는 용매인 물이 유효압력차가 아닌 삼투압차에 비례하여 투과되므로 물이 용존염에 비해 상대적으로 잘 투과되기 때문에 분리효과가 상승한다. 역삼투는 분자크기에 따른 분리조작이 아니므로 정밀여과나 한외여과에서와 같은 유기물의 침착현상이 적으며, 결과적으로 막의 수명도 길어진다.

역삼투막은 이온상태의 물질까지도 분리할 수 있어 주로 해수담수화, 펄프 폐액정화, 도금폐수처리 등에 사용된다.

2.2.2. 모듈 특성에 따른 막의 분류

막에 있어 모듈(module)이라는 용어는 막, 막의 압력 지지구조물, 유입수의 유입구, 투과수와 농축수 출구, 총 지지 구조물로 이루어져 완전하게 한 세트를 의미한다. 막 모듈의 주요 형태는 관형, 중공사형, 평판형, 나권형의 네 종류로 나눌 수 있다. 일반적으로 최적의 모듈을 선정하기 위해서는 분리 대상용액 중의 입자 크기에 대한 고려가 우선시 되어야 한다.

1) 관형 모듈 (Tubular type)

관형 모듈은 내압용기안에 원통형으로 막을 여러 개 장착한 것으로 가장 간단한 구조이다. 관형 모듈은 직경이 12~25mm 정도로 고압에 견딜 수 있는 다공성 튜브 내에 위치한다. 고압을 지닌 유입수가 튜브내로 유입, 내압식 여과 형식으로 부유 고형물의 농도가 높은 유입수에 대해 유효하다.

표면의 파울링을 저감하기 위하여 Crossflow 속도는 5m/s 이상을 사용하고 있으며, 제작 상에서 가장 큰 문제는 튜브 끝에서의 Sealing이다. 관형 모듈은 공급액 유로 입구가 크고 공급액의 유속을 크게 할 수 있는 구조로 되어 있다.

관형 모듈은 고농도의 부유물질이나 폐수처리를 위한 막의 운전이 가능하며, 유속을 크게 할 수 있으므로 막 면의 스케일 형성이 적다. 또한 모듈구조가 간단하므로 막 교환이 용이하며 저렴하고, 여러 가지 세정법의 적용이 가능하다. 하지만 막 면적비 장치 용량이 크기 때문에 설치 공간이 많이 필요하며, 높은 유속으로 운전하므로 에너지 소비가 많다. 관형 모듈은 유로단면이 커서 고농도의 현탁입자를 함유한 액체에 적용이 가능하다.



그림2.1 관형 모듈

2) 중공사형 모듈 (Hollow Fiber type)

중공사형 모듈은 수백, 수천개의 중공사 다발로 구성되어 있으며, 이것들은 압력용기 안에 삽입된다. 모듈들은 각각 3,000개의 막 섬유까지 보유하게 되며 막면적은 0.06~4.9m³이다. 중공사형 모듈은 투과방식에 따라 원수가 막 내부에서 흐르며 막 외부로 처리수를 흐르게 하는 방식인 내압식(Inside-out Flow)과 원수가 막 외부에 위치하며 처리수는 막 외부에서 내부로 흐르는 방식인 외압식(Outside-in Flow)이 있다.

중공사형 모듈은 단위 부피당 막 면적이 넓어 처리액의 점도가 높지 않거나 슬러지 형성이 적은 물질을 분리하는 성능이 우수하며 충전 밀도가 높다. 만들기가 쉽고 경제적인 시스템이지만, 섬유 다발 양쪽을 예폭시로 접착하여 사용하므로 다른 모듈과 달리 막 지지체가 없어 사용이 곤란하며, 막 내부 유로폐색을 일으킬 수 있으므로 철저한 전처리가 필요하다.

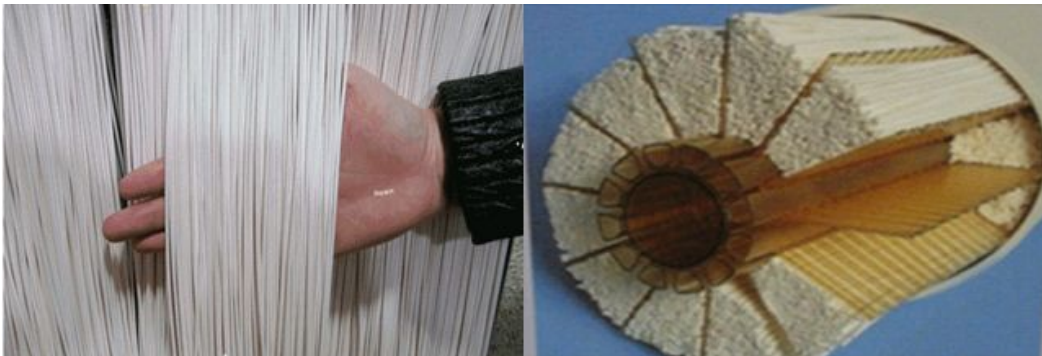


그림 2.2 중공사형 모듈

3) 평판형 모듈 (Plate & Frame type)

평판형 프레임 막 모듈은 막분리 시스템 중 가장 먼저 개발된 방식으로 디자인은 Conventional Filter Press에 기초한다. 이 모듈은 평판막과 지지판으로 구성되며 지지판의 양면에 평판막을 붙인 것으로 작은 공간을 경계로 일정한 간격으로 층을 이루어 모듈화 한 것이다. 처리 될 물이 두 개의 인접한 막 세트(판과 프레임)사이를 흐른다. 판은 막을 지지하며 투과수가 장치 밖으로 나가는 통로로 이용된다.

현재는 일반적으로 전기투석(Electrodialysis), 투과증발 시스템(Pervaporation System)과 역삼투 설비(R/O System)에 제한되어 사용하고 있다. 역삼투 설비에 적용

되는 것은 보통 수평형 배열식을 쓰며, 한외여과시스템에는 수직형 배열식을 사용한다. 또한 여과 면적을 넓게 하기 위하여 부채형태로 접기도 한다.

평판형 막은 각 모듈이 간격 조절이 가능하며 고농도 현탁 물질을 함유한 원수에 적용이 가능하며, 분해 조립이 가능하여 세정이 용이하며 각각의 평막 자체만 교체가 가능하다. 또한 오염물질의 부착으로 하중이 아래로 과대하게 집중되면서 막이 찢어지는 경우가 있으며, 이를 보완하기 위하여 중앙에 상하로 보강을 한다. 최근에는 평막 사용이 점차 감소하는 추세를 보이고 있다.



그림 2.3 평판형 모듈

3) 나권형 모듈 (Spiral-wound type)

나권형 모듈은 입구가 한쪽인 봉투와 같은 형태의 평막 사이에 처리수가 흐를 수 있는 공간을 두었으며, 막과 막 사이에는 mesh spacer를 두어 원수가 흐를 수 있도록 한 모듈이다. 즉 모듈은 2장의 평막 사이에 통수가 가능한 지지체를 넣고 막의 외면에는 그물형태의 spacer를 적층시킨 후 Roll cake형태로 말아서 만든다. 작용 원리는 모듈 유입부에서 유체에 압력을 가하게 되면 유입수는 모듈을 통과하면서 막에서 분리된 순수한 물은 중앙의 처리수 수집관으로 이동하게 되고, 막에서 배제된 유입수는 모듈의 반대쪽 끝에서 농축수가 되어 빠져 나간다. 공급수가 각각의 모듈을 지나는 동안 분극 현상이 점차로 증가하고 압력저하를 가져와 분리 구동력을 감소시키는 원인이 된다. 실제 공정에서 사용하는 경우 모듈을 압력용기에 2~6개를 직렬로 연결하여 사용한다. 모듈은 보통 1m 정도의 길이에서 8인치, 4인치 등의 직경을 가지며 통상 직경으로 8

인치, 4인치 막이라 부른다.

나권형모듈은 모듈 당 막 면적이 넓고 투과유속이 크며 장치가 간편하고, space가 난류촉진 역할을 수행하기 때문에 농도 분극을 억제 할 수 있다. 유로 직경이 $700\mu\text{m}$ 이하로 작기 때문에 적절한 전처리가 필요하며 space가 난류를 촉진시키지만 고농도의 슬러지 물질에 의한 막의 파울링이 유발되어 막의 세정주기가 짧아진다.

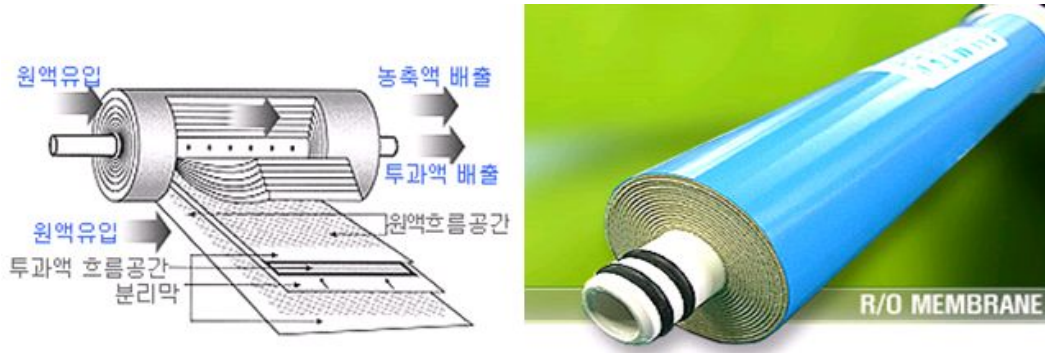


그림 2.4 나권형 모듈

2.2.3. 재질 특성에 따른 막의 분류

상수 및 하수처리에 사용되는 막은 보통 두께는 약 $100\mu\text{m}$ 의 다공성 구조이며 지지되는 두께 약 $0.2\sim 0.25\mu\text{m}$ 의 얇은 가죽으로 구성되어 있다. 막 재질의 특성은 여과공정의 설계 및 운전에 영향을 크게 미칠 수 있다. 따라서 공정의 운전 및 설계에서 막 특성이 고려되어야 한다. 막의 선택성, 투과력, 물리 화학적 내구성, 열적 안정성 등과 같은 막의 특성 등은 주요한 인자들이다. 더욱이 이러한 인자들은 소재 및 제조방법에 따라 서로 다른 특성을 나타낼 수 있다.

대부분의 상업용 막은 평판형, 중공사형 혹은 관형으로 생산된다. 평판은 비대칭형과 합성형의 두 종류로 분류된다. 비대칭형 막은 한 공정에 의해 만들어지며, 투과율이 높은 두꺼운 다공성 층($100\mu\text{m}$ 이하)과 아주 얇은 층($1\mu\text{m}$ 미만)으로 구성된다. 얇은 피막으로 된 합성막(Thin-film composite; TFC)막은 얇은 셀룰로오스, 폴리아마이드 또는 다른 활성층과 좀 더 두꺼운 다공성 물질을 결합하여 만들어진다. 막은 여러 다른 유기물 및 무기물을 이용하여 만들 수 있다.

막의 재질은 세라믹과 유리, 금속 등의 무기막 그리고 일반적으로 고분자 중합체로 제조한 유기막으로 구분된다. 유기막은 고분자이기 때문에 재질이 풍부하고 막의 형태도 다양하다. 고분자 유기막은 셀룰로오스계열(Cellulosics), 폴리올레핀계열(Polyolefin), 폴리비닐계열(Polyvinyls), 폴리술폰계열(Polysulfones), 폴리카보네이트계열(Polycarbonates), 폴리아마이드계열(Polyamides), 폴리플루오르계열(Fluoropolymers) 등으로 구분할 수 있다(강선구, 2014).

표 2.1 막 재질의 분류

분 류	재 질
Cellulose 계	Cellulose acetate(CA), Cellulose nitrate, Cellulose triacetate
Polyolefin 계	Polyethylene(PE), Polypropylene(PP)
Vinyl polymer 계	Polyvinylchloride(PVC), Polyvinylalcohol(PVA)
Polysulfone 계	Polysulfone(PS), Polyethersulfone(PES)
Polycarbonate 계	Polycarbonate(PC)
polyamide 계	Polyamide(PA)
Fluoro-polymer 계	Polytetrafluoroethylene(PTFE) Polyvinylidene fluoride(PVDF) Ethylene ChloroTriFluoroEthylene(ECTFE)
Acrylic 계	Polyacrylonitrile(PAN)

2) Cellulose 막

Cellulose는 자연계에 가장 많이 존재하는 유기화합물로 섬유소라고도 한다. 식물 세포벽의 기본구조이며, 모든 식물성 물질의 30%이상을 차지한다. 식물 외에 어떤 종의 세균(*Acetovacter xylinum*)이나 멧개의 피막 같은 것에도 Cellulose가 포함되어 있다 (Metcaff 등, 2004). 이러한 물질은 친수성 고분자로 Cellulose나 Cellulose Acetate, Cellulose Triacetate, Cellulose Tripropionate, Ethyl Cellulose, Cellulose Nitrate, Cellulose Acetate-butyrate 등과 같은 유도물질이 있으며, 이들은 규칙적인 선형 주쇄 구조를 가지고 있어서 결정성이 매우 높다. 비록 친수성이 강하지만 물이 녹지는 않는데, 분자 결정성과 hydroxyl 그룹 사이의 분자 간 수소결합에 기인한다. 하지만

Cellulose막은 내화학성이 떨어지며, 미생물에 매우 취약하다.

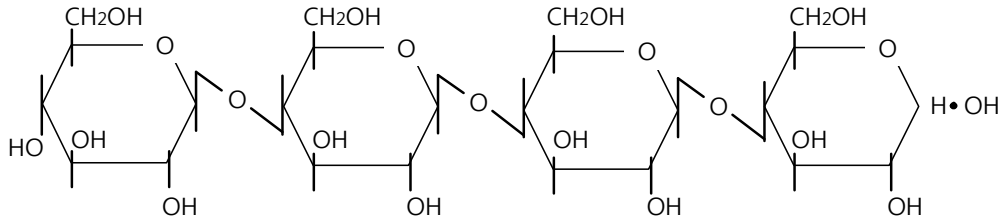


그림 2.5 Cellulose의 화학구조

2) Polyamide 막

Polyamide 그룹은 고분자로 Amide그룹(-CO-NH-)에 속한다. 지방족 Polyamide 및 방향족 Polyamide족이 있다. 방향족 Polyamide는 뛰어난 기계적 물성, 열적 안정성 및 화학적 수리학적 안정성으로 인해 역삼투압막으로 널리 사용되고 있다(최재훈 외,2008).

지방족 Polyamide는 우수한 화학적 안정성을 가지고 있어, 정밀여과나 한외여과 막에 사용되고 있다. 여러 가지 물체의 표면에 접착성이 좋으며 휨성이 양호한 피막을 갖는다. 단일 용제에는 녹기 어려우나 알코올류와 탄화수소류의 혼합 용제에는 잘 녹는다. 또한 이들은 화학적 안정성이 매우 뛰어나기 때문에 가공이 매우 어렵다.

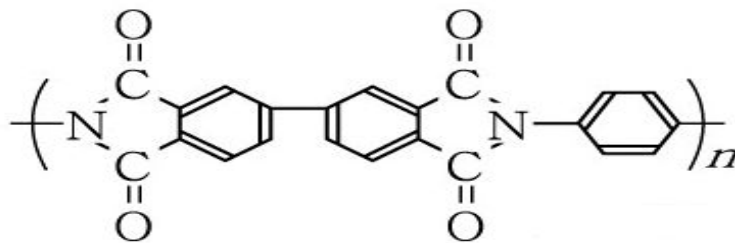


그림 2.6 Polyamide의 화학구조

2.3. 침지형 막분리 활성슬러지법(MBR)

미세여과막으로 부유미생물과 입자들을 분리하는 생물반응기로 구성된 막 생물반응조(Membrane Bioreactor; MBR)가 하수처리에서 많이 이용되고 있다. MBR 시스템의 개념은 하수처리 단위공정으로서 생물반응조와 미세여과막의 이용으로 이루어지는데, 이는 2차 침전과 유출수 여과에 대응하여 고형물 분리기능을 추가하거나 대체하는 것이다.

2.3.1. 막분리 활성슬러지법의 특징

막분리 활성슬러지공정은 기존 활성슬러지에 비해 여러 가지 장점이 존재한다. 분리막에 의해 완벽한 고액분리가 가능하므로 활성 슬러지를 반응기 내부에 고농도로 유지할 수 있다. 일반적인 활성슬러지 공정의 반응기내부 미생물 농도는 MLSS로 1,500~3,000mg/L 정도인데 막분리 활성슬러지법에서는 보통 8,000~15,000mg/L의 고농도로 운전이 가능하다(최성문, 2001). 따라서 포기조 용량의 감소가 가능하고 유기물 또는 염류 등의 분해가 효과적이다. 결국 높은 미생물 농도는 유기물 효율과 질산화 효율을 증가시킬 수 있다. 분리막으로 완벽하게 고액분리를 하기 때문에 슬러지의 침강성에 제약을 받지 않아도 되므로 침전조가 필요 없고, 농축조 부피 또한 감소되므로 공정이 단순화 되었다. 활성슬러지가 반응기 내부에 오랫동안 체류하기 때문에 고형물 체류시간(Solid Retention Time; SRT)이 증가하며 이로 인해 미생물의 자산화(Auto-oxidation)가 증가하여 슬러지 발생량은 적어진다. 슬러지 처리에 소요되는 비용이 전체 하·폐수 처리비용에서 차지하는 부분이 크기 때문에 슬러지 발생량의 감소는 MBR의 큰 장점으로 부각될 수 있다. 하지만 SRT가 짧을수록 제거율이 향상되는 생물학적인 제거 방식과는 상충된다. 막 단독으로 제거 할 수 없는 저분자의 용존 유기물질을 미생물이 분해 또는 균체 성분으로 전환시킴으로써 처리수질이 향상된다. 2차 침전지에서 자주 발생하는 슬러지 팽화(Bulking), Forming, pin-point floc현상 등을 전혀 우려할 필요가 없다(조연호, 2011). 슬러지 팽화가 발생하면 침전지에서 원활한 고액분리를 수행할 수 없으므로 전체적인 처리효율을 저하시키는 원인이 된다. 그러나 막분리 활성슬러지공정에서는 분리막에 의해 반응기 내의 슬러지를 처리수로부터 완벽하게 차단하기 때문에 양질의 안정적인 처리수를 생산할 수 있다. 침전지 대신에 분리

막을 사용하는 막분리 활성슬러지 공정은 침전지에 소요되는 부지를 절감할 수 있다. 특히 도심의 대형 빌딩이나 호텔 등에 사용되는 중수도 시스템에 막분리 활성슬러지공정을 적용하는 사례가 많은 이유는 면적을 많이 차지하는 침전 장치를 건물 지하공간에 두기 힘들기 때문이다.

하지만 막분리 활성슬러지 공정은 시스템이 복잡하며, 유지비용이 많이 든다. 또한 에너지 소비가 많고 막 교환비가 높으며 막의 막힘에 대한 자료가 부족하고 파울링 현상에 대한 대책이 필요하다.

2.3.2. 막분리 활성슬러지법의 형태

막분리 활성슬러지법은 물리적 막분리공정과 생물학적 유기물 분해를 결합한 공정으로서, 분리막 부분이 생물반응조 다음에 설치되는 기존의 분리형 공정(외부형, external membrane bioreactor process)과 생물반응기 내부로 포함되는 침지형 공정(내부형, submerged membrane bioreactor process)으로 나눌 수 있다. 그림2.7에서 분리형 방식과 침지형 방식을 나타내었다.

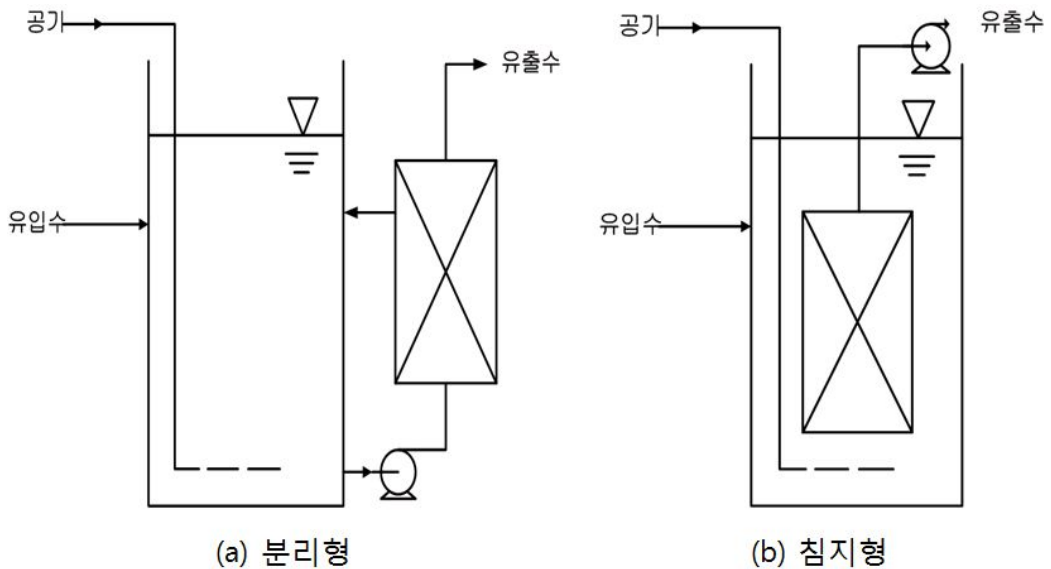


그림 2.7 막 여과 막분리 활성슬러지 공정

1) 분리형 막 여과 막분리 활성슬러지 공정

그림 2.7 (a)와 같이 분리형 막여과의 경우 분리막 모듈이 생물반응조 외부에 위치하는데 순환펌프를 사용하여 슬러지를 분리막 모듈로 이송시킨다. 관형 모듈과 같은 적절한 모듈을 사용할 경우 협잡물이 포함된 고농도의 슬러지에 대한 분리막의 저항성을 증가시킬 수 있다. 따라서 축산폐수 혹은 식품폐수와 같이 BOD가 매우 높고 협잡물이 다량 포함된 폐수에 적용될 경우에도 비교적 안정적으로 운전될 수 있다.

그러나 분리막의 오염을 완화시키고자 분리막 표면에서 유속을 크게 하려면 과도한 에너지가 소모되며 모듈 및 순화에 필요한 펌프, 기타 배관 등에 소요되는 추가비용이 발생된다. 막여과에서 오염을 방지하기 위해 분리막 표면에 높은 유속을 유지하려면

고용량 펌프가 필요한데 이때 펌프의 임펠러 등에 의해 발생한 전단응력에 의해 미생물이 손상되어 활성이 떨어지고 미생물 농도가 감소한다. 이로 인하여 분리형 막여과 시스템이 적용된 막분리 활성슬러지공정은 일반적인 오수처리를 제외한 협잡물이 다량 포함된 축산폐수나 기타 식품폐수처리에는 사용되지 않는다.

2) 침지형 막여과 막분리 활성슬러지 공정

침지형 막여과 막분리 활성슬러지 공정은 분리형 공정이 갖는 한계성들을 극복하고자 연구된 공정이다. 막은 생물반응조내로 주입될 수 있는 모듈로 조립된다. 모듈은 막, 막 지지체, 유입과 유출 연결부 및 전체 지지체로 구성된다. 막은 반응조 내에 부유입자를 포함하고 있는 동안 막을 통하여 처리수를 투과시킬 수 있는 압력을 필요로 한다. 이 방법은 분리막 모듈을 직접 생물반응조 내에 침지시켜 순환펌프의 사용이 불필요하다. 또한 산기관을 통해 공급된 압축공기들은 미생물에 산소를 공급함과 동시에 상향류를 일으켜 막의 표면에 전단응력을 가해 분리막의 오염을 방지한다.

일반적으로 침지형 막분리 활성슬러지 공법에서는 플럭스를 낮게 유지함으로써 분리막의 오염을 방지한다. 중공사막의 경우에는 막집적도가 좋아 낮은 플럭스를 유지하더라도 충분한 처리수를 얻을 수 있어 널리 사용되고 있다.

침지형 막분리 활성슬러지공정은 분리식 공정과 달리 고속의 막면 유속이 불필요하므로 에너지 비용이 절감되고 운전압력이 불과 50kpa이하 이므로 흡입펌프에 사용되는 에너지 소모가 적다. 또한 미생물 활성의 감소가 없다. 분리식의 경우 여과수의 10~20배 정도의 농축수 순환이 요구되고, 또한 순환펌프의 사용으로 미생물이 과다한 전단응력이 가해져 미생물 파괴를 유발하여, 결과적으로 미생물 활성을 저하시킨다. 그러나 침지형의 경우 순환펌프를 사용하지 않고 막을 직접 침지시키므로 미생물 군체의 파괴에 의한 활성 저하가 나타나지 않는다. 또한 침지형의 경우 분리형에 비해 비교적 막 오염의 진행 없이 안정적인 운전이 가능하므로 막 세정에 소모되는 비용이 크게 감소하고 공정의 운영이 용이하다. 이것은 침지형 분리막의 경우 임계플럭스이하에서 운전되므로 막 오염이 최소화되기 때문이다 따라서 특별한 세정 없이 장기간 운전이 가능하다.

2.3.3. 막분리 활성슬러지법의 영향인자

1) 운전 방식

MBR 공정은 순환펌프를 사용하여 미생물 혼합액을 가압시켜 여과를 수행하는 외부형 여과 방식(external filtration type)과 분리막 모듈을 반응조에 침지시키고 흡입 펌프를 사용하여 여과하는 내부형 여과 방식(internal filtration type)으로 구분된다.

외부형 여과 방식은 반응조와 막모듈이 분리된 형태이기 때문에 운전의 자동화 및 대형화가 쉽지만 펌프의 운전에 의한 동력비($6\sim 8\text{kWh/m}^3$)가 많이 드는 단점이 있으며 주로 분뇨나 축산 폐수와 같이 유입수의 SS농도나 점도가 높은 경우 사용된다.

관형 모듈의 경우 슬러지의 농도를 $30,000\sim 50,000\text{mg/L}$ 까지 높여 운전한 경우도 보고되고 있다(Krauth and Staab, 1993). 내부형은 80년대 말 하수처리를 위한 막결합형 활성슬러지 공정에 처음 도입되었는데, 순환펌프 필요 없이 바로 처리수를 얻을 수 있는 장점이 있으며 외부형에 비하여 운전비 및 동력비($0.2\sim 0.4\text{kWh/m}^3$)가 낮은 것이 특징이다. 그러나 공정의 자동화가 어려우며 중공사막 형태의 모듈은 슬러지의 엉김현상(clogging) 때문에 실제적으로 슬러지의 농도를 $10,000\sim 20,000\text{mg/L}$ 이상에서 운전하기가 어려운 단점이 있다.

2) 여과압력

여과압력은 막 투과플럭스, 용질의 제거율 또는 총 여과수량에 영향을 준다. MF막과 비교적 분획분자량이 큰 한외여과막은 높은 여과압력에서 여과하면 초기 투과유속은 크나, 저압여과와 비교하여 단시간에 세공경의 막힘이 생기고, 결과적으로는 총 여과수량이 저하된다(최성문, 2001). 이로 인해 높은 여과압력에서는 입자가 막 세공을 보다 강하게 폐색시키기 때문이라고 보고 있다. 따라서 역세 등에 의한 세정도 곤란하게 된다. 이렇게 때문에 현탁물질을 함유한 원수를 여과하는 경우에 있어서 여과 초기에는 저압으로 여과하고, 어느 정도 막면에 저압밀의 케익층을 퇴적시킨 후 서서히 압력을 상승시키거나 또는 투과플럭스가 작은 초기부터 저압으로 여과하여, 세정의 빈도를 감소시켜 막 수명을 연장시키는 등의 운전조작이 행해진다.

정밀여과막에 의한 입자와 용질의 제거율에 대한 관계는 세공경보다 큰 미생물을 여과하는 경우, 고압에서 여과하면 미생물이 막으로부터 유출되는 경우가 발생할 수 있으며, 미생물 제거율이 저하된다. 또한 급속도로 압력을 가하면 미생물의 초기 누출이

생기기 쉽다. 정밀여과막에 의한 균체 등의 현탁물질의 농축분리에서도 한외여과막의 경우와 크게 다르지 않고, 한외여과막과 동일한 조건에서 투과플럭스는 여과압력에 비례하지 않으며, 여과압력이 증가함에도 불구하고 일정한 투과플럭스에 접근하는 경향을 보인다. 이것은 막면에 퇴적하는 현탁입자의 압축성의 효과에 기인한다(박성원 1998). 한외여과막에서 용질의 제거율은 여과압력이 증가함에 따라 대개 저해된다.

최 등은 여과압력의 증가에 수반하여 투과플럭스가 증가되므로, 농도분극에 의해 막면의 용질농도가 증가한다고 보고하였다. 이 때문에 막의 실제 제거율이 100%가 아닌 경우에는 막면의 용질은 매체와 함께 막을 통과하므로 그 결과, 실제의 제거율은 감소하게 된다. 그러나 용질의 막면농도가 켈층 형성도 이상이라면 용질의 제거율은 거의 일정하다. 또한 한외여과막과 정밀여과막에서는 높은 여과압력에서 낮은 여과압력으로 운전하는 경우에는 이미 막면에 퇴적물이 존재하기 때문에 저압력에서도 일정한 투과플럭스가 유지되지는 않고, 기존의 막 투과플럭스의 수치보다 작게 되며, 가역성도 없다.

3) 미생물 특성

외부형 MBR에서 미생물은 유체의 순환과정에서 전단력을 받게 되어 플럭 크기 및 침강성이 변화하게 된다. 연속 운전과정에서 해체된 플럭은 거의 침강되지 않지만 분리막에 의해 SS는 완벽하게 제거되는 것으로 나타나고 있다. 외부형 MBR의 연속운전 과정에서 플럭 크기의 감소는 미생물 활성(microbial activity)에 영향을 미칠 수 있는데 플럭 크기의 감소는 플럭 내부로의 산소 및 기질의 확산 속도의 증가를 가져올 수 있다. 반면 플럭 해체에 의해 플럭 내부의 유기물 콜로이드의 유출이 일어날 경우 반응조의 점도(viscosity)가 증가할 수 있고 따라서 반응조 내에서의 유기물 및 산소 전달 속도의 감소를 가져올 것으로 예상된다.

Zhang 등은 일반적인 BNR공정과 비교하여 MBR공정의 평균 슬러지 플럭 크기가 작은 것으로 보고하였다. 또한 플럭의 크기는 질산화율에 영향을 미치며 플럭의 크기가 작을수록 높은 질산화율을 보인다고 하였다. 반면 탈질율은 플럭의 크기에 특별한 영향을 받지 않는다고 하였다. 이것은 질산화 공정이 산소를 소모하는 반응이며 따라서 플럭 내부로의 산소 전달 속도에 영향을 받기 때문으로 보인다.

4) 온도

원수의 온도는 막의 내구성, 투과플럭스 및 제거율에 영향을 준다. 막의 내구성을 위하여 사용하는 막소재와 모듈에 따라 적용 온도범위가 정해져있으며, 그 온도범위에서 사용할 필요가 있다. 매체와 용질의 투과플럭스와 제거율에 관한 인자 중 온도의 영향을 받는 것으로는 매체와 원액의 점도와 침투압, 용질의 확산계수와 용해도가 있다. 온도의 상승에 따라 투과플럭스는 크게 증가하며, 침투압이 증가하기 때문에 농도분극이 억제되는 경향도 있다. 한편, 용질의 용해도와 존재 형태는 온도의 영향을 받는다. 용질의 용해도는 일반적으로 온도의 상승에 따라 증가하고, 그 증가율은 용질의 종류에 따라 다르며, Na_2SO_4 와 같이 거꾸로 32°C 이상에서는 감소하는 것도 있다. 단백질의 경우에서도 많은 가용성 단백질은 염의 존재에 따라 온도의 상승으로 인해 그 용해도는 증가하고, 단백질의 종류에 따라 어느 농도 이상이 되면 변성이 생기며, 가용성이 많고, 다른 용존 물질과의 상호작용에 따라 파울링 물질로 전환되는 것도 있다.

5) 슬러지 발생량

내부형 MBR의 경우 슬러지 발생량은 유입수의 SS농도, 포기의 정도, SRT, 운전 조건 등에 따라 다르지만, 질산화-탈질 MBR 공정에서 SRT를 40-70일로 운전 할 경우 BOD 1kg 당 약 0.48kg SS가 발생한다고 보고하였다(Churshouse, 1997). 또한 하수의 2차 처리를 위한 MBR 공정의 운전에서 슬러지 발생량이 약 0.26kg SS/kg BOD 라고 보고하고 있다(Davies, 1998). 이와 같이 비교적 낮은 슬러지 발생량을 보인 이유는 미생물의 농도가 높기 때문에 반응조 내에 낮은 F/M비가 유지되어 장기포기법과 같이 슬러지의 증식 및 슬러지의 재생 호흡이 함께 일어나기 때문이다. 외부형 MBR의 경우, Krauth와 Staab에 의하면 SRT 15.9일에서 0.094kg SS/kg COD 정도의 슬러지가 발생한다고 보고하였다. 반면에 외부형 세라믹 분리막에 의한 MBR의 운전에서 슬러지 발생량이 0.32kg TSS/kg COD 정도라고 보고하였다(Winnen, 1996). 이러한 차이는 유입수의 종류와 SRT, F/M비 등 운전 조건이 다르기 때문이다. 일반적으로 내부형 MBR 보다 외부형 MBR 공정에서 슬러지 발생량이 조금 작은 것으로 나타나고 있다. 이러한 차이는 외부형의 경우 순환에 의한 전단력 때문에 미생물의 유지 에너지가 많이 소모되기 때문으로 사료된다.

6) 막오염과 파울링

MBR공정에서의 막오염 메카니즘과 그 원인 물질에 대한 정량적인 연구나 해석은 현재까지 미흡한 실정이다. 투과유속에 영향을 미치는 요인들은 미생물의 생리학적 특징과 공정의 구성 및 조작인자의 두 부분으로 나누어 생각할 수 있으며 미생물의 생리학적 특징은 주로 미생물의 농도, 용존 유기물 농도, 점도 등이 있다. 공정의 구성 및 조작인자는 막오염 메카니즘에 대한 이해를 바탕으로 투과유속을 향상시키고 막오염을 제어하기 위한 연구에서 많이 보고되고 있다.

생물학적 인자로는 미생물농도, 용존유기물, 유기물용적부하 등으로 구분할 수 있다. 미생물 농도의 경우, MBR공정의 큰 장점 중의 하나는 침전조에서 침전 상태와 관계 없이 반응조 내에서 MLSS 농도를 높일 수 있다는 점이다. 지금까지 보고된 것에 의하면 반응조 내에서의 유지 한계 농도를 넘으면 미생물의 대사물질 등의 농도가 증가하여 점성이 급격히 상승하게 된다. 또한 막의 막힘 현상 등을 유발하여 투과 유속이 급격히 저하되는 것으로 나타나고 있다. Yamamoto 등에 의하면 이 한계 농도는 30,000~40,000mg/L 정도라고 보고하고 있으나 운전 조건에 따라 상당히 다를 수 있다. Ueda 등은 중공사막의 침지형 여과의 적절한 한계농도를 약 12,000mg/L라고 보고하였다. Nagaoka 등은 슬러지 용액의 점도와 여과저항과의 관계를 분석하여 여과 저항은 슬러지 용액의 점도의 2.4승에 비례한다고 하였다. 이러한 결과들은 종합해 볼 때 MLSS의 농도가 투과 유속에 직접적인 영향을 주기보다는 슬러지 혼합액의 점도가 투과 유속에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

용존 유기물의 경우, 반응조 내에 EPS와 같은 용존 유기물의 농도가 증가할 경우 투과 저항의 급격한 증가가 일어나게 된다. 실험 결과에 따르면 용존성 COD가 여과 저항에 가장 큰 영향을 미치고 다음으로 MLSS의 영향을 받는 것으로 나타났다. 유입수에 분해가 잘 되지 않는 고분자 유기물들을 포함하고 있을 경우 COD의 영향이 크게 작용하게 되고 분해가 잘 일어나는 유기물인 경우 MLSS로의 전환이 빠르기 때문에 오히려 MLSS농도나 슬러지 용액의 점도에 더 영향을 받는 것으로 여겨진다. 반응조 내에서 유기물은 막 표면에 농도분극층을 형성하게 되고 농도가 증가할 경우 막 표면에 겔 층을 형성하게 된다. 막 표면에 형성된 겔 층은 2차막으로 작용하여 플럭스의 감소를 가져오지만 동시에 저분자 유기물의 투과를 억제하여 제거율의 향상을 가져오며 바이러스의 제거 효과도 보고되고 있다.

유기물 용적부하가 $0.8\text{kg BOD}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 이상으로 올라갈 경우 침지형 분리막 표면의

슬러지 부착 및 막의 막힘 현상의 급격한 증가로 플럭스가 감소한다. 부하량에 따른 투과 저항 및 막오염의 변화를 보면, 0.5gTOC/L·day의 낮은 유기물 부하에서는 150일 동안 안정된 투과 유속을 보였지만 부하량이 1.5g TOC/L·day로 증가한 경우 40일 이후에는 급격한 압력의 증가와 플럭스의 감소가 관찰되었으며 분리막을 세척한 경우에도 플럭스의 회복이 잘 이루어지지 않는 경우도 있다.

운전에 적합한 MLSS 농도와 유기물 부하량의 측면에서 볼 때 침지형 분리막은 외부형에 비하여 상대적으로 낮은 MLSS 농도 및 유기물 부하량에 적합한 것으로 여겨진다. 유기물 부하량이 낮으면 F/M비가 낮게 유지되어 슬러지 생산량이 적으며 따라서 SRT를 길게 유지 할 수 있다.

수리학적 인자로는 유속 및 전단력, 투과압력 및 투과유속, 포기형태, 모듈구조 및 형태, 운전주기 등이 있다. 유속 또는 전단력은 콜로이드성 입자를 포함한 공정에서 플럭스는 막 표면에서의 전단력에 크게 영향을 받는다. 전단력이 감소할 경우 막 표면에 쌓이는 콜로이드의 경계층두께가 증가하게 되어 플럭스가 감소하는 결과를 가져온다. 일반적으로 유속이 증가할수록 플럭스는 증가하는 경향을 보이게 된다. 반면에 미생물의 여과에 있어서는 유속의 증가에 의한 플럭의 파괴로 플럭스의 증가가 선형적인 결과를 보이지는 않는다.

2.4. 생물학적 유기물 및 질소, 인 제거

2.4.1. 생물학적 유기물 제거

생물학적 폐수처리 공법의 기본개념은 1914년 Ardern과 Lockett에 의해 제안되었으며, 활성슬러지 공법은 세균이나 미소동물 등을 미생물의 신진대사를 이용하여 폐수 중의 유기물을 산화시켜 분해한다. 생물학적 처리에서 미생물은 유기물을 섭취한 후 에너지를 얻기 위하여 이를 산화시키며 동화작용 및 자기산화의 3가지 미생물 대사과정이 진행되는데, 세균의 증가 속도는 그 시점에서 존재하는 세포의 총량에 비례한다.

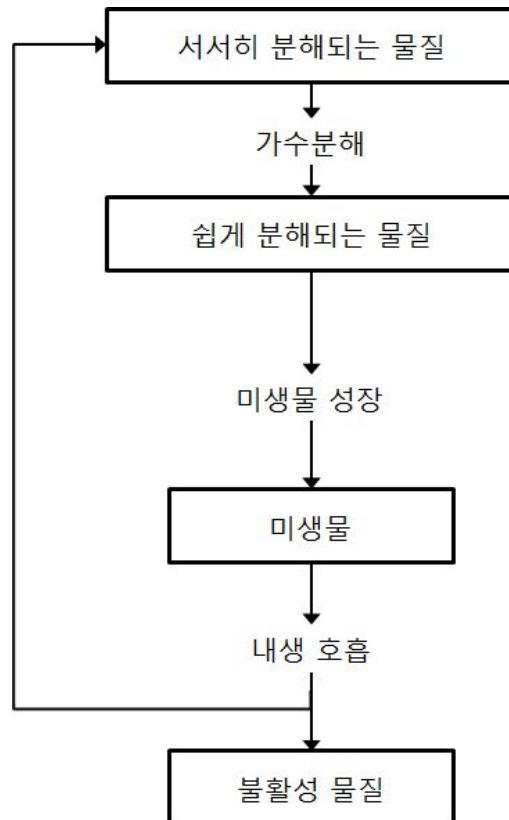


그림 2.8 2성분계 모델을 적용한 처리시설에의 생물학적 분해
 (질산화, 탈질산화와 혐기성처리의 활성슬러지법)

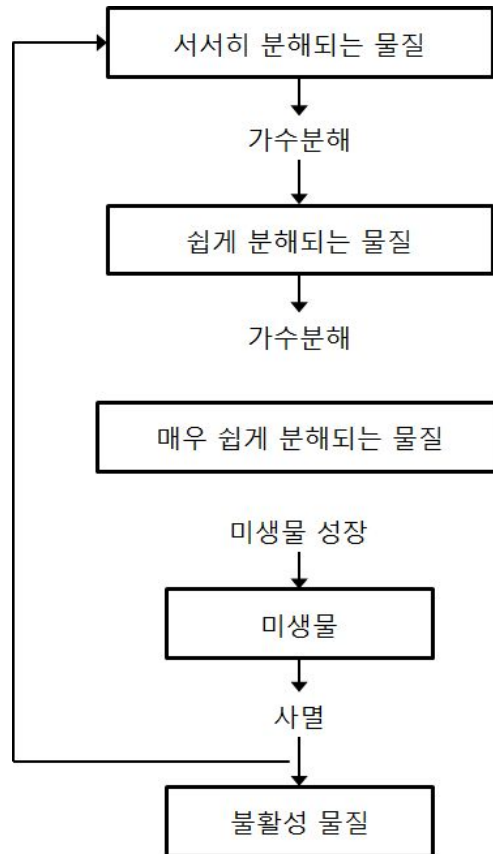


그림 2.9 3성분계 모델을 적용한 처리시설의 생물학적 분해
 (생물학적 탈인 및 탈질 공정)

1) 미생물 성장

미생물이 성장하기 위해서 분해할 수 있는 물질은 매우 작고 간단한 분자물질로 생각 할 수 있다. 이 물질들은 아세트산, 에탄올, 메탄올, 프로피온산, 글루코오스, 암모늄, 아질산염 등이 있다. 미생물 성장에 대한 과정을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r_g = \mu_{\max} f(s) X_B \quad (2.1)$$

r_g : 미생물 성장률(kg COD/m³day)

μ_{\max} : 최대 비증식속도(d⁻¹)

$f(s)$: 성장 동역학(무차원)

X_B : 미생물 농도(kg COD/m³ or kg SS/m³)

미생물 성장에 따른 기질소비는 다음 식과 같다.

$$r_s = \frac{r_g}{Y_{\max}} \quad (2.2)$$

Y_{\max} : 최대 기질소비상수 (kg VSS/kg COD)

Monod의 동역학식이 자주 인용되는데 그에 따르면 미생물 성장에 따른 기질소비는 식2.3에 따른다.

$$r_s = \frac{\mu_{\max}}{Y_{\max}} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot X_B \quad (2.3)$$

S : 제한기질의 농도(mass/unit volume)

K_s : μ 가 $1/2 \mu_{\max}$ 일 때의 제한 기질의 농도(mass/unit volume, Monod 상수)

기질제거에 대한 식2.3은 Michaelis-Menten식으로서 적용되었다. 또한 식2.3은 용존 형태로 미생물에 의해 이용될 수 있는 제한된 기질내에서 박테리아의 비성장율에 대한 것으로 Monod에 의해 제안된 형태이다.

이는 기질 S가 기질제한성장에서만 적용되며, 주어진 온도, pH, 산소, 영양소, 독성 물질 등과 같은 환경조건에서는 μ_{\max} 는 최대 비증식 속도로서 주어진다. 환경인자들의 다양한 변화는 호기성 분해구역에서 보여진 것과 같이 조절될 수 있다.

2) 가수분해

가수분해는 큰분자 기질을 직접 작은 분자로, 용해가능한 분자로 변화시켜 입자상 물질과 용해물질로 분해된다. 도시 하수처리에서 유입수내 분해성 유기물의 약 20~50% 만이 용존기질로 유입된다. 박테리아는 입자성 기질을 직접 이용할 수 없고, 위에서 설명한 속도식에 의하여 사용할 수 있는 입자성 기질을 용존기질로 가수분해시키기 위한 세포의 효소를 사용한다. 입자성 기질의 전환율은 입자성기질과 미생물의 농도에 의존하는 속도제한 공정이다. 다음 식2.4는 입자성 기질의 전환 속도식이다.

$$r_{sc,P} = - \frac{k_p(P/X)X}{(K_X + P/X)} \quad (2.4)$$

$r_{sc,P}$: 용해성 기질의 전환에 의한 입자성 기질의 농도 변화율(g/m^3day)

k_p : 최대 비입자성 기질 전환율($gP/gX \cdot d$)

P : 입자성 기질 농도(g/m^3)

X : 미생물 농도(g/m^3)

K_X : 반속도 분해 계수, (g/g)

입자성 기질의 가수분해가 불용성 유기물과 미생물 사이에 상대적인 접촉면적과 관련 있기 때문에 입자성 분해농도는 미생물과 관련지어서 표현한다.

3) 사멸

살아있는 미생물의 사멸은 생물학적 처리시설에서 기질 변화에 대하여 필연적이다. 실질적으로 미생물의 사멸이 기질의 총량을 변화시키지 않지만 기작에 따라서 서서히 분해되는 물질이 증가하는 의미로 해석된다. 분해되는 물질은 가수분해되고 산소소비 혹은 질산염소비를 통하여 새로운 세포를 생성시킨다. 보통 사멸은 1차 반응으로 미생물(X_n)로 정의된다.

$$r_g = bX_n \quad (2.5)$$

b : 사멸상수(d^{-1})

사멸과 관련하여 생물학적으로 분해되지 않거나 혹은 쉽게 분해 불가능한 물질들은 방출되므로 처리장에서 볼 수 있는 체류시간에서 일어나는 분해 불가능한 물질을 찌꺼기로 보면 된다.

2.4.2. 생물학적 질소 제거

하수에 존재하는 질소는 대부분 유기성 질소와 암모니아성 질소($\text{NH}_3 - \text{N}$)로 구성되어 있으며, 이 질소들은 가수분해(Hydrolysis)와 질산화반응(Nitrification)에 의하여 아질산성 질소($\text{NO}_2 - \text{N}$)와 질산성 질소($\text{NO}_3 - \text{N}$)로 변환 후 탈질과정(Denitrification)을 거쳐 질소가스(N_2)로 대기 중에 방출됨으로써 하수 중의 질소제거가 이루어진다.

이러한 질소제거는 동화작용(bacterial assimilation)과 이화작용(bacterial dissimilation)으로 크게 나눌 수 있다. 동화작용은 질소가 세포건조질량의 12~13%를 구성하기 때문에 약간의 암모니아성 질소는 새롭게 형성된 세포내에서 동화되는 것이며 이화작용은 질산화와 탈질화 과정으로 설명되는 것이다.

1) 동화작용에 의한 질소제거

질소는 미생물에 근본적인 구성 물질 중의 하나이므로 폐수처리에 있어서 미생물의 순 성장을 위해 약간의 질소가 제거된다. 이러한 미생물의 순 성장에 의해 제거되는 질소는 한정되어 있기 때문에 폐수의 탄소성 유기물 농도와 시스템의 운전조건의 여하에 따라 순 성장량에 영향을 미친다. 미생물세포의 질소함량은 약 12.5%(건조무게 기준)이므로 동화로 인하여 제거될 수 있는 질소량은 다음 식2.6과 같이 표현할 수 있다(이지영,2006).

$$\frac{d\text{NH}_3 - \text{N}}{dt} = 0.125 \frac{dX_v}{dt} \quad (2.6)$$

$d\text{NH}_3 - \text{N}/dt$: 동화로 인한 질소제거율(kg/day)

dX_v/dt : 환경미생물 또는 생물학적 슬러지의 생산율(kg/day)

2) 질산화에 의한 질소 제거

하·폐수 중의 질소는 대부분이 유기성 질소와 암모니아성 질소의 형태로 존재하는데 오염초기에는 주로 암모니아성 질소와 질산성 질소로 존재하다가 오염이 회복됨에 따라 호기성 상태에서 아질산성 질소를 거쳐 질산성 질소로 다시 산화되는데 이러한 과정을 질산화라고 한다. 질산화는 두 종류의 박테리아로 구성된 두 단계 공정이다. 첫

번째 단계에서 암모니아는 독립영양 박테리아에 의해 아질산으로 산화된다. 두 번째 단계는 아질산이 다른 종류의 독립영양 박테리아에 의해 질산으로 산화된다. 두 종류의 독립영양 박테리아는 다르다.

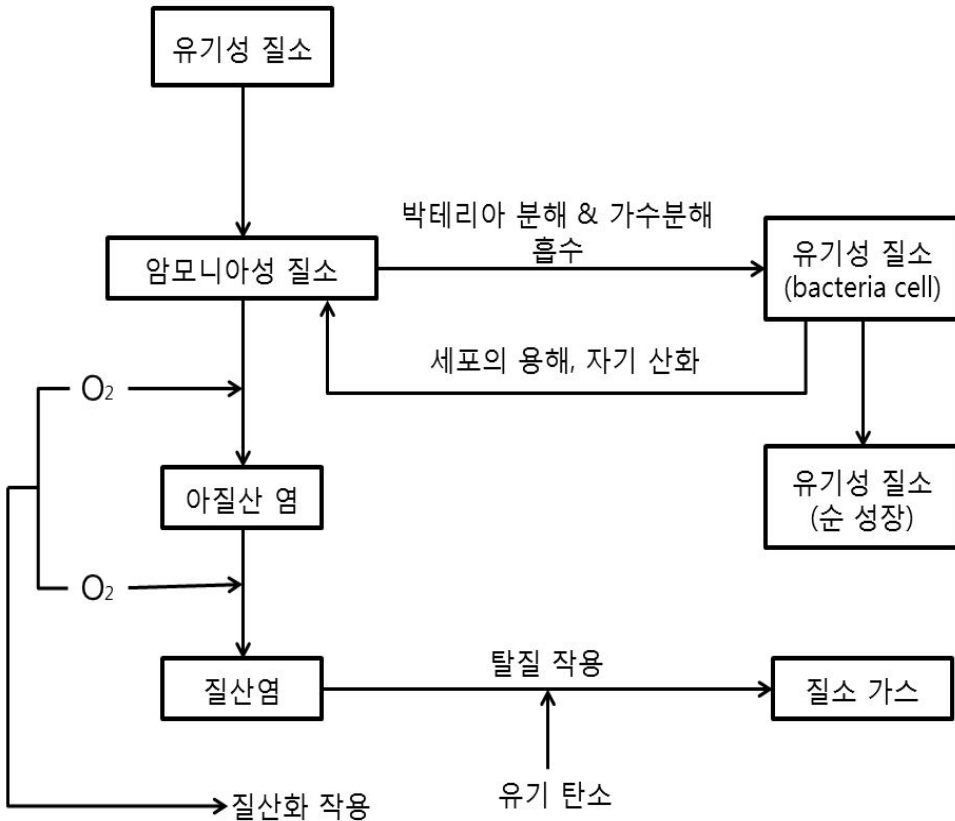


그림 2.10 생물학적 질산화 공정

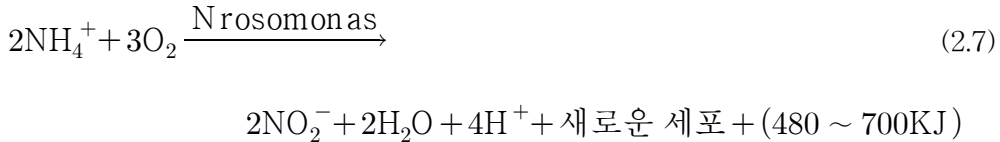
Winogradsky에 의한 실험이래, 하수 처리 시 질산화에 흔히 언급되는 미생물은 암모니아를 nitrite로, 또 다시 nitrate로 산화시키는 독립영양미생물인 Nitrosomonas와 Nitrobacter가 있다. 암모니아를 아질산으로의 산화(접두어: Nitroso-)로부터 에너지를 얻을 수 있는 기타 독립영양박테리아 속은 Nitrosococcus, Nitrospira, Nitrosolobus, 그리고 Nitrosorobrio가 있다(Paintner, 1970).

1990년대에 Nitrobacter 외에 아질산염은 기타 Nitrococcus, Nitrospira, Nitrospina, Nitroeystris와 같은 독립영양 박테리아속(접두어: Nitro-)에 의해 산화될 수 있다. 암모

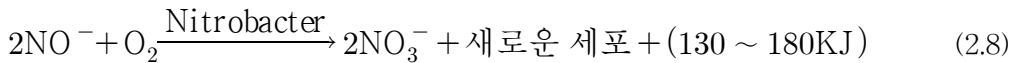
니아 산화 박테리아에 대한 올리고뉴클레오타이드 검출기를 이용하여 Wagner등은 활성슬러지시스템내에 Nitrosomonas가 흔히 존재함을 보여주었다.

암모니아에서 질산염으로 되는 에너지 생산 산화 반응은 다음과 같다.

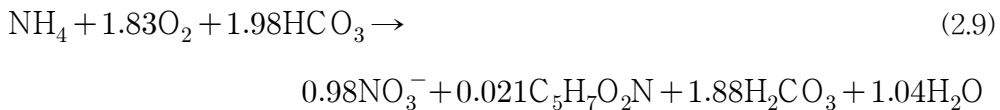
① Nitroso-bacteria



② Nitro-bacteria



위의 산화반응에 기초한 암모니아의 완전산화에 필요한 산소는 4.57g O₂/g N이고, 아질산염 생성에 3.43g O₂/g NO₂, 아질산의 산화에 1.14g O₂/g NO₂가 필요하다. 합성을 고려했을 때 요구되는 산소량은 4.57g O₂/g N보다 적다. 산화에 부가적으로 산소는 세포내로 이산화탄소와 질소의 고정으로부터 얻을 수 있다. 보통 산화와 합성을 포함하는 전체적인 경험식은 식2.9에 표현하였다.



따라서 질산화에서 화학양론적인 식은 제거된 암모니아 질소 1g에 대해서 개략적으로 산소 4.33g, 무기탄소 0.08g, 알칼리도(CaCO₃)가 7.14g 소비 및 소멸되고, 새로운 세포 0.15g이 형성된다.

일반적으로 아질산성 질소는 정상상태 조건의 생물학적 처리 시스템에서 많은 양으로 축적되지 않는데, 그 이유는 Nitrosomonas의 최대성장속도보다 Nitrobacter의 최대성장속도가 상당히 높고 20℃ 이하에서 두 미생물에 대한 반포화계수가 1mg N/L보다

작기 때문이다. 중속영양 미생물의 세대 시간은 보통 질산화 미생물보다 10~20배 작다고 보고되어 있다. 고농도의 질소 부하 시 완전히 질산화를 이루지 못하고 잔류암모니아, Nitrite build-up 등에 의해 추가적인 수질문제를 야기 시킨다.

Nitrite build-up은 질산화의 두 과정 중에서 뒷부분인 질산화과정을 지배하는 아질산산화균의 활성은 저해되지만 앞단계인 암모니아산화균은 저해를 받지 않는 조건에서 아질산화가 활발하게 일어나 NO_2^- 가 축적되는 것을 말한다. 이와 같이 완전 질산화가 일어나지 못하고 NO_2^- 가 축적된 상태로 방류되면 수중에서 산소를 소모하게 되므로 아질산의 축적이 질산화의 저해요인으로 인식되어 이를 제거하기 위한 여러 연구들이 수행된 바 있다.

전통적인 질산화에 영향을 미치는 저해인자는 FA(Free Ammonia), 온도, pH, FNA(Free Nitrous Acid), DO, 미생물의 Lag-Time, SRT 등이 있다.

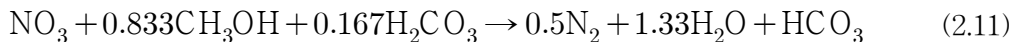
3) 탈질화에 의한 질소제거

용존산소가 충분한 상태에서 미생물들은 용존산소를 전자수용체로 사용하여 에너지를 얻게 되지만 용존산소가 절대적으로 부족하고 반면에 NO_3^- 나, NO_2^- 와 같은 형태의 화합물이 존재하는 무산소상태에서는 NO_3^- 나 NO_2^- 등을 전자수용체로 사용하게 된다.

탈질화(Denitrification)란 질산성 질소가 무산소 상태에서 생물학적 전환을 통해 N_2 , N_2O , NO 와 같은 환원성 가스형태로 바뀌는 반응을 말한다.



일반적으로 메탄올을 사용했을 경우 탈질소화 과정은 다음과 같다.

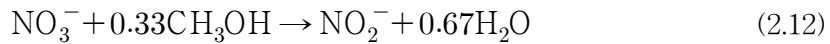


탈질화균에는 Pseudomonas, Micococcus, Archomdbactor, Bacillus 등이 있는데. 이 미생물들은 임의성 중속영양체 미생물이므로, 용존산소가 존재할 때에는 이를 전자수용체로 이용하기 때문에, 탈질소화는 잘 일어나지 않는다. 생물학적 탈질소화는 질산화를 거치면서 생성된 질소 산화물이 전자수용체로 사용되어 질소가스로 전환되는 과정으로 가스 상 질소물질은 질소가스 뿐만 아니라 Nitro oxide나 이산화질소까지 포함한

다. 이들 탈질소화 미생물은 무산소 상태에서 필요한 산소를 질산염이나 아질산염으로부터 공급받게 된다(양형재,1997). 이들 세균은 질산염이나 산소를 전자수용체로 사용하므로 종속영양체에 속하며, 그 반응기전은 다음과 같다.

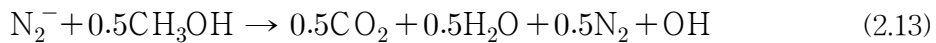
① 에너지 반응 1단계

질산화과정을 거치면서 생성된 질산성 질소가 탈질균에 의해 전자수용체로 사용되어 아질산성 질소로 환원된다.



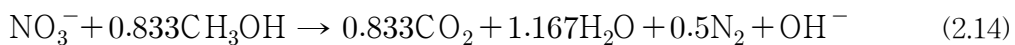
② 에너지 반응 2단계

환원된 아질산성 질소는 질소가스로 방출된다.



③ 총괄에너지 반응

위의 두 반응식은 질산화 과정에서와 마찬가지로 단계별 반응이 아닌 총괄에너지 반응 형태로 이루어진다.



질산화반응이 미생물의 동화작용이라고 하면 탈질화반응은 미생물의 이화작용으로 대별된다고 할 수 있다.

2.4.3. 생물학적 인 제거

생물학적인 인 제거 메커니즘은 혐기 조건과 호기조건에서의 미생물의 특성을 이용한다. 혐기성 조건에서 인의 방출이 일어나며 그 다음으로 이어지는 호기성 조건에서 과도한 인의 흡수가 일어남으로써 인의 제거가 일어나게 된다. 혐기성 조건에서는 용해성 BOD가 임의성 균에 의해서 휘발성 지방산(Volatile Fatty Acids ; VFA)으로 발효가 일어난다. 혐기성 조건의 체류 시간은 입자성 BOD의 가수분해가 일어나기에 충분한 체류시간을 제공하여 주지 못하기 때문에 용해성 BOD만이 발효에 참여하게 된다. 발효 생성물은 과도하게 인을 생물학적으로 제거할 수 있는 미생물에 의해서 쉽게 저장되어지고 합성된다. 이러한 합성과 저장은 혐기성 기간 동안 저장된 다중 인산염의 가수분해로부터 만들어진 에너지에 의해서 도움을 받는다. 이때 ortho phosphate 형태의 인을 방출하면서 VFA를 PHB(Poly Hydroxy Butyrate)와 PHA(Poly Hydroxy Alkanoid)로 전환하는데 에너지를 공급한다. 다음으로 호기조건 하에서는 저장되었던 PHB의 산화가 일어나면서 용해성 상태의 인을 과도하게 다중 인산염의 형태로 저장되며 수중에서 제거된다. 이와 같은 메커니즘을 그림 2.11에 나타내었다.

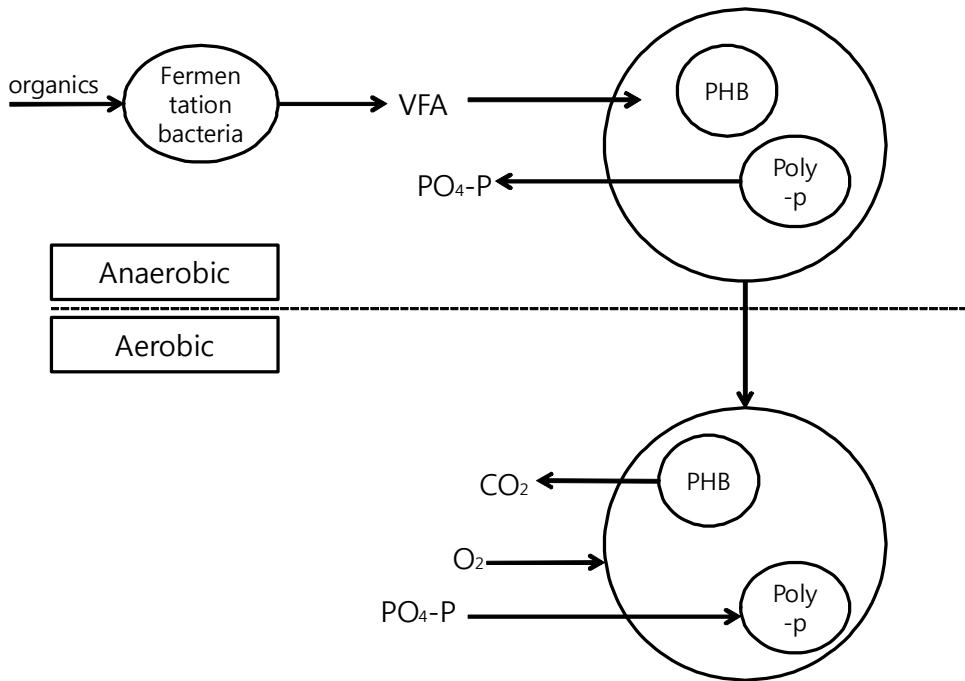


그림 2.11 생물학적 인 제거 공정

2.5. 슬러지 가용화 방법

기존의 슬러지의 가용화 방법은 주로 슬러지의 탈수성을 높이거나 슬러지의 살균을 통한 악취방지 등의 보조적 용도로 연구되어 왔으나 최근 슬러지의 처리, 처분성을 높이는 효과적인 방법으로 제기되면서 슬러지의 생분해성을 높일 수 있는 다양한 전처리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 슬러지의 가용화 방법은 기계, 전기, 열, 생물학, 화학 등 다양한 방법이 사용된다. 표2.2는 슬러지 가용화방법을 유형별로 분류한 것이다.

표 2.2 하수슬러지 가용화 유형

유형	공정
기계적	볼 밀링 (Ball milling)
	고압을 이용한 균질화 (High pressure homogenization)
	전단력을 이용한 균질화 (Shear gap homogenization)
	원심분리 (Lysate impulse discharge)
화학적	산/염기 반응 (Acid/Base reaction)
	오존산화 (Ozone oxidation)
열적	열분해 (Pyrolysis)
	동결·융해처리 (Freezing and thawing)
전기적	정전위 (Electric impulse discharge)
생물학적	효소첨가 (Addition of enzymes)
	호기성 소화(Aerobic digestion)
음향	공동현상/초음파 반응 (Cavitation/Sonic destruction)

(김광인, 2011)

2.5.1. 기계적 처리

기계적 처리는 세포벽을 물리적인 방법으로 파괴하여 세포 내 물질의 용출을 유도하는 방법으로 슬러지 내 세포를 파괴하기 위해 세포벽이 견딜 수 있는 이상의 힘을 제공한다. 기계적 처리방법으로는 Stirred Ball Mills(SBM), High Pressure Homogenizers(HPH), Ultrasonic Homogenizers(UH), Mechanical Jet Smash technique(MJS), High Performance Pulse technique(HPP), Lysate Centrifugal technique(LC), Shear Gap Homogenizers 등을 들 수 있다(모우중,2012).

최 등은 30bar의 고압 jet 분사장치를 이용하여 잉여슬러지의 전처리시 처리회수가 증가할수록 슬러지가 분사에 의한 압력차와 충돌에 의해 세포파괴도가 46~98%까지 증가하였다고 보고하였다.

또한, 잉여슬러지를 Blender에 의해 전처리 하였을 때 분쇄시간에 따른 SCOD 증가 현상이 뚜렷하였으며 12분간의 분쇄로 80%의 SCOD 증가를 보였으나 전처리한 잉여슬러지를 혐기성 소화시 TS 제거율 10.6~11.5%, VS 제거율 14.5%~18%, TCOD 제거율 17.6~20.4%등 소화효율이 낮게 나타났으며 가스발생량도 매우 저조했다는 연구 결과도 있다(허관용,1988).

2.5.2. 화학적 처리

산·염기 처리법은 슬러지에 강산을 가하여 강산 산성의 형태를 유지하다가 다시 강알칼리를 가한 후 강알칼리 상태로 유지하여 슬러지 내 미생물 세포막을 분해 시켜 후 처리 공정인 혐기성 소화의 효율을 촉진시키는 전처리 방법이다(Takashima 등,1996).

주로 고농도 및 저농도에서의 알칼리 처리가 활발히 연구되고 있는데, 폐활성 슬러지의 가수분해를 촉진시키기 위한 알칼리로 보통 NaOH, Lime 등이 이용되었으며, 알칼리 전처리 효율은 Lime 등에 비하여 NaOH가 훨씬 효과적인 것으로 보고된 바 있다(Tanaka 등,1997).

오존에 의한 유기물의 제거는 오존과 용해성물질과의 직접반응에 의하여 분해되거나 오존이 수중에서 분해 될 때 생성되는 OH radical에 의하여 산화되어진다. 하수슬러지의 경우 무기물로 구성되어 있기 때문에 오존에 의하여 슬러지가 분해되어 용존성 유기물로 전환되고 생성된 OH radical에 의해 슬러지의 세포벽을 산화시킴으로써 미생물의 표면에 손상을 주어 내부에 존재하는 유기물을 용출시키는 처리방법이다. 오존전처

리는 오존의 산화력으로 가용화도의 증가와 혐기·혐기성 소화 효율의 향상으로 슬러지 감량화 측면에서 매우 효과적이다(모우중,2012).

오존처리가 슬러지의 입도분포, 표면전하 및 부착수 함량 등의 성상에 미치는 영향을 분석하여 개질화 효과를 평가하였으며, 오존처리가 슬러지의 농축성과 탈수성에 미치는 영향을 분석하여 감량화 효과를 평가하였는데 오존주입량을 $0.2\text{g O}_3/\text{g SS}$ 이하로 주입시 오존처리에 의해 미세입자가 증가하여 오존처리액의 탁도가 증가하고, 이로 인해 여재폐색으로 CST(Capillary Suction Time)가 크게 증가한다고 보고하였다(권 등 2002).

2.5.3. 열처리

열적 처리법은 1970년대부터 연구된 분야로 슬러지를 고온에서 열처리를 한 후 혐기성 소화를 하는 방법이다. 열처리는 $60\sim 250^\circ\text{C}$ 의 고온에서 15~60분간 체류시켜 입자상 유기물질을 용해성 유기물질로 변화시켜 혐기성 소화효율을 증가시키는 처리 방법이다.

열처리는 슬러지의 탈수성을 향상시키기 위해 개발되었는데, 열처리를 함으로써 슬러지의 탈수성은 증가하지만 상징수 처리는 여전히 문제가 되었으며 이에 대한 해결책으로 제안되었던 방법이 열 전처리·혐기성 소화이다(Li, Y. Y.등, 1992).

동결·용해에 의한 처리는 슬러지는 -25°C 로 냉각시킨 후 용해함으로써 슬러지 플록의 구조를 변화시키고, 슬러지 입자와 결합수의 파괴 및 EPS(Extracellular Polymers Substances)를 방출시켜 후속 공정인 소화효율 개선 및 탈수성을 향상시키는 방법이다. 동결·용해 개량은 슬러지 탈수성을 확실히 향상시키며, 플록 구조를 변화시키고 침전성 또한 크게 향상시키는 것으로 알려져 있다(Lee, D. J. 등, 1995).

하수슬러지에 포함된 유기물의 용출은 동결속도와 관련이 있고 동결속도가 늦을수록 세포내로부터 유기물의 용출이 많고 용해성 단백질량도 증가하여 탈수성 개선 및 혐기성소화 효율이 향상되나 시설의 문제 등으로 현장에 실제 적용하기에 어려운 점이 많은 것으로 알려져 있다(박성현, 2006).

2.5.4. 생물학적 처리

생물학적 처리는 혐기성소화에 결핍된 영양물질의 공급, 촉매 및 효소공급, 호기성처리 방법 등이 있다. 영양물질 공급은 미생물이 성장하는데 필요한 영양물질이 부족하거나 분해가 어려운 물리고 구성된 산업폐수나 침출수의 슬러지에 생물학적 처리 미생물이 성장하는데 필요한 영양물질을 외부에서 공급해 줄 필요가 있을 때 적용된다.

효소첨가에 관한 공정은 특별한 미생물이나 효소를 주입하는 방법이며 운전변화가 심하여 전체적으로 획기적인 처리효율은 개선하기 어려우나 후속처리 되는 혐기성 미생물 보다는 분해가 용이하게 될 수 있도록 유도가 가능하고 악취의 발생을 억제시킬 수 있다(Hobson, P. N., 1993).

2.5.5. 전기적 처리

전기적 처리는 전자빔 조사에 의한 슬러지 전처리에 해당되며 이는 수체 또는 슬러지입자표면에 고 에너지급(Mega electron volt)의 전자빔을 조사하여 주로 반응성이 강한 각종 라디칼을 발생시키고 이를 통하여 슬러지 세포를 파괴한다. 전자빔 조사는 슬러지 입자의 가용화 뿐 아니라 슬러지 내 포함하고 있는 병원성 세균의 사멸효과와 생 슬러지 및 소화슬러지의 농축성 향상, 탈수능 개선에도 긍정적인 효과를 미치는 것으로 보고 된 바 있다(홍영석 등, 1996).

하수슬러지의 가용화를 위한 전처리효과는 출력이 높고 고주파수 및 조사량이 높을수록 증가하지만 몇몇 연구결과에 따르면 지나친 주파수 및 조사량은 오히려 소화 슬러지의 탈수능에 악영향을 미치는 것으로 나타났다.

2.6. 초음파 처리

2.6.1. 초음파의 정의

소리의 높낮이는 물체가 진동하는 횟수(주파수)에 의해 결정되는데, 넓은 소리의 범위 가운데 사람이 들을 수 있는 범위는 제한되어 있다. 소리는 그 주파수에 따라 구분되는데, 사람이 들을 수 있는 범위는 1초에 20번 진동하는 소리에서 20,000번 진동하는 소리(20Hz~20,000Hz)이며 이를 가청 주파수라고 한다. 초음파도 일종의 소리이고 사람이 들을 수 있는 주파수 범위 이상의 진동수를 갖는 소리로 정의되는데, 보통 20,000Hz~30MHz까지를 초음파라고 한다.

2.6.2. 초음파의 응용원리

초음파는 석영과 같은 압전성(Piezoelectric)물질에 의해 발생되는데 압전성 물질의 판(Plate) 양면에 크기가 같고 방향이 반대인 전하를 교대로 걸어주게 되면 그 물질은 팽창과 수축을 반복하게 되며 이와 같은 과정을 통해 압전성 물질은 전기 에너지를 기계에너지로 변환하게 된다. 이때 발생된 기계적 진동이 초음파를 발생시키게 된다. 또한 매질의 일부를 초음파의 주파수와 동일한 주파수로 진동하게 하여 발생시킬 수 있으며, 그 발생방법은 매질의 상태에 따라 여러 가지가 있다(Mo, S. Y. 등 1998).

2.6.3. 공동화 현상(Cavitation)

초음파를 액체 중에 발사하면 액중에 수축과 팽창이 교대로 일어나면서 파동이 액중으로 전파되어 간다. 초음파 에너지가 더욱 증가하면 액의 분자간에 응집력이 파괴되고 수천 만개 이상의 미세한 공동이 발생된다. 이것이 공동화현상(Cavitation)이라 불리는 현상이며, 이때 발생된 기포의 파열과 함께 생성과 소멸을 반복하게 된다. 기포가 성장하여 파괴될 때 기포 내의 고온·고압의 가스가 순간적으로 방출되면서 열분해(Prolysis)와 OH radical과 같은 강한 산화성 물질의 생성이 이루어진다. 또한 기포가 파열되면서 생성된 충격파로 인한 높은 압력의 영향으로 분자 간에 충돌이 활발하게 일어나게 함으로써 각종 화학반응에서의 반응율을 증대시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Appels, L. 등, 2008).

결국 초음파로 인해서 발생하는 에너지를 슬러지의 입자의 파괴에 이용하여 슬러지 입자가 미세하게 분쇄된다. 그림 2.12에 초음파의 응용원리를 나타내었다. 물속의 입자가 초음파에 의하여 분쇄되면 입자의 표면적은 증대되고 증대된 표면에 다시 입자가 결합되고 다시 분쇄되는 과정을 반복하며 입자는 미세하게 분쇄된다. 입자가 미세하게 분쇄되는 만큼 비표면적은 증가하게 된다.

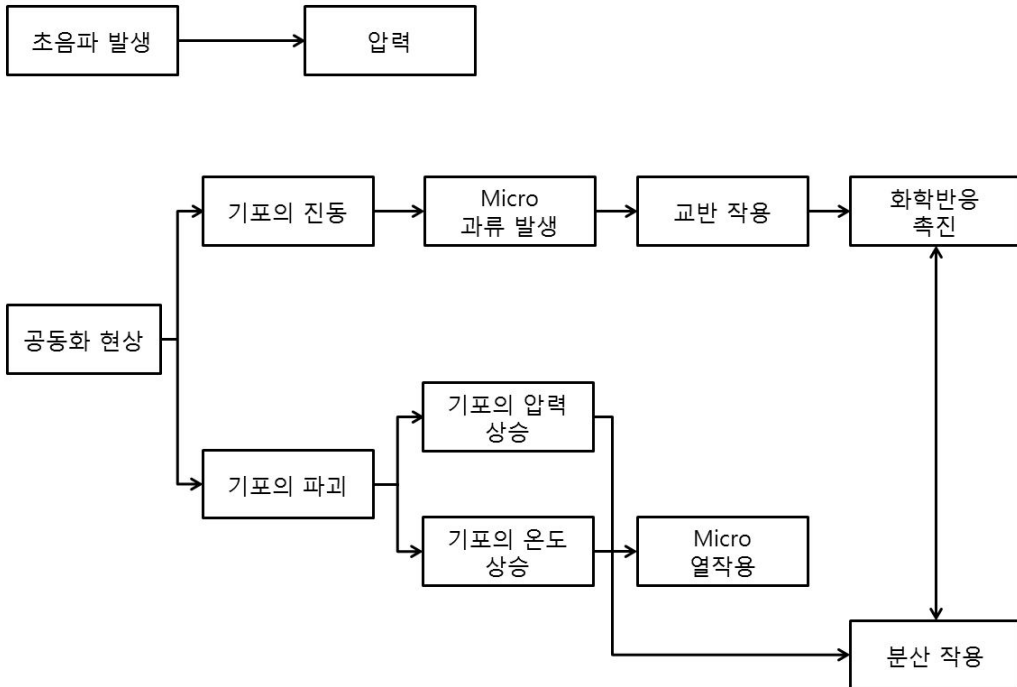


그림 2.12 초음파의 응용원리

3. 실험 재료 및 방법

막분리 활성슬러지법에서의 초음파의 영향을 알아보기 위해 2 단계의 모듈로 실험을 실시하였다. 실험은 실험실 규모의 반응조를 이용하여 실험실 내에서 실시하였고 1단계는 직접제작한 직육면체 모양의 반응조에 평판형 막 2개를 침지시켜 운전을 함으로써 침지형 막분리 활성슬러지법의 기본적인 운전특성을 파악하고, 초음파를 결합한 실험에 앞서 MLSS양의 변화와 수질항목인 COD, PO_4-P 를 분석하는데 목적을 두었다. 2단계는 기존 운영하던 1단계의 공정에 초음파 출력장치를 결합하여 100W 출력의 초음파를 반응조에 간헐적으로 조사하여 MLSS, COD와 PO_4-P 를 분석하여 1단계 공정에서의 데이터와 비교하여 최종적으로 결론을 도출하는 방식으로 진행하였다.

3.1. 침지형 막분리 활성슬러지법

본 실험에서 사용한 실험장치는 그림 3.1과 같다. 침지형 막분리 활성슬러지법에 사용된 반응조는 자체 제작한 것으로 높이 45cm, 폭 12cm, 길이 28cm, 두께 1cm의 직육면체이며 유효용적은 8.84L이다. 아크릴로 제작하였고, 반응조 내부에 2개의 평판형 막을 설치하였다. 펌프와 3점 봉센서를 연결하여 수위에 따라 유입수의 유량 및 유입 시간을 조정하였다. 처리수 펌프는 Timer와 연결하여 운전시간 20분, 휴지시간 40분을 설정하여 수리학적 체류시간을 8시간으로 고정시켜 일 처리용량을 28.8L/day로 설정하였다. 또한 공기펌프에 4줄의 산기관을 연결시켜 압축공기를 이용하여 산소공급 및 막의 막힘 현상을 완화시켰다.

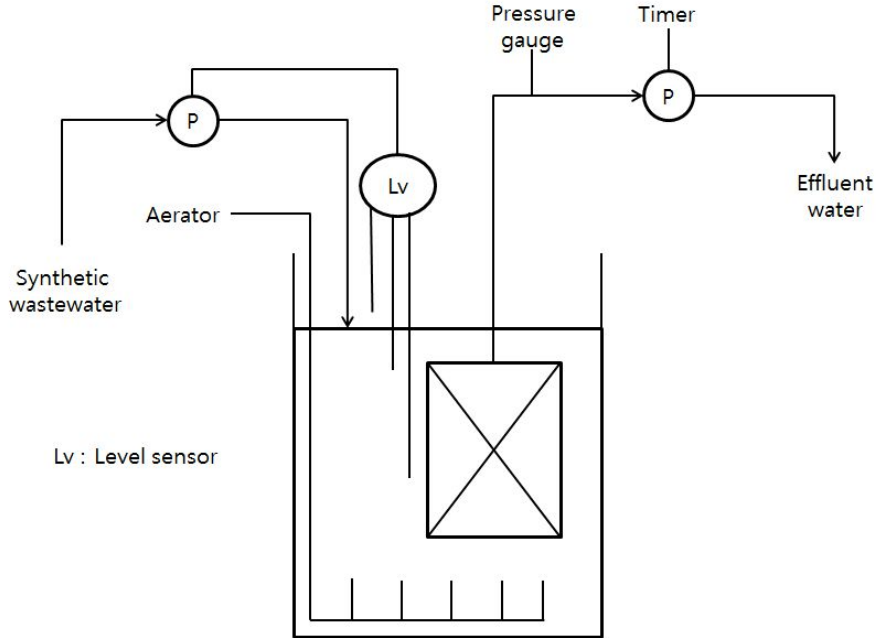


그림 3.1 침지형 막분리 활성슬러지 공정 실험장치 개요도

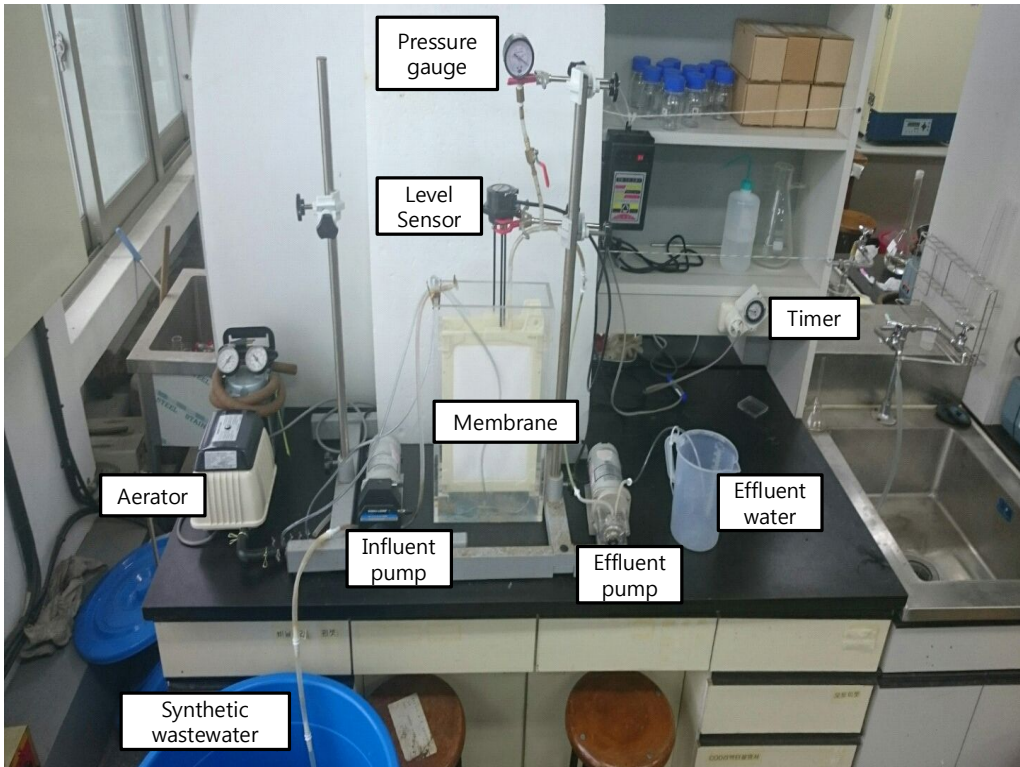


그림 3.2 침지형 막분리 활성슬러지 공정 실험장치

표3.1에 본 연구에서 사용한 막의 제원을 정리하였다. 본 연구에서 사용한 분리막은 유아사멤브랜코리아의 침지형 막 모듈 유닛에 들어가는 평판형 막(No.L10191-10)으로 외형치수는 24cm×34cm이고 양면으로 여과를 실시한다. 이 막은 청수일 경우 표준여과유속이 0.3~0.5m³/m²·day이었고, 공칭공경은 0.25μm로 정밀여과막에 속한다. 막의 재질은 합성수지로 이루어져있으며 스페이서는 Polyester이고 판은 ABS(Acrylonitrile Butadiene and Styrene; 플라스틱 합성수지)이다.

표 3.1 실험에 사용된 평판형 막 제원

구 분	단위	제 원
제조업체		YUASA MEMBRANE KOREA CO.,LTD
막 No.		L10191-01
형식		TC03A02
유효 막 면적	m ²	0.1
외형 치수	mm	W 240× H 340× T 7.5
공칭공경	μm	0.25
표준여과유속	m ³ /m ² ·day	0.3~0.5
재질		막 : 합성수지 스페이서 : 폴리에스텔 판 : ABS
사용 온도 범위	℃	2~38
사용 압력 범위	kpa	- 4.9×10 ⁴ ~ 0
적용 pH 범위		3~10
초기 청수 투과 유량	ml/min	590

실험에 사용된 슬러지는 광주광역시 환경관리공단의 2차 침전지로부터 반송되는 반송슬러지를 채취하여 실험실로 반입하였다. 반송슬러지는 #40번 체로 걸러낸 후 중력 농축을 시켜 실험을 실시하였다.

침지형 막분리 활성슬러지법의 기본 운전인자를 도출하기 위한 1단계 실험은 제작한 반응조(처리용량 28.8L/day)를 대상으로 인공하수를 직접 제조하여 펌프를 이용해 반응조 내로 유입시켜 활성슬러지법으로 처리를 한 후 감압펌프를 연결한 평판형 막을 통해 처리수를 유출시키는 방식으로 진행되었다. 반응조에 슬러지 4L와 인공하수 4L를 넣고 운전을 시작하였다. 인공하수의 성분은 다음 표3.2와 같다.

인공하수는 실제 하수 농도와 비슷한 조건으로 만들기 위해 유기물은 350 mg COD/L, 질소는 80mg N/L, 인은 4mg P/L의 농도로 제조하였고 생물반응조에 pH가 떨어지지 않도록 pH buffer를 주입하였다. 또한 미생물 성장에 저해가 되지 않도록 마그네슘, 칼슘과 같은 미네랄을 적절히 혼합하였다.

표 3.2 인공하수 성분표 (100L 기준)

항 목	약품명	주입량(g)	농도
유기물	Glucose	40	350mg COD/L
	yeast extract	10	
질소	NH ₄ Cl	30	80mg N/L
인	KH ₂ PO ₄	1.75	4mg P/L
pH buffer	NaHCO ₃	25	-
기타 미네랄	MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5	0.5mg Mg/L
	CaCl ₂ · 2H ₂ O	0.05	0.14mg Ca/L
	MnSO ₄ · H ₂ O	0.03	0.1mg Mn/L
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.05	0.1mg Zn/L
	FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.03	0.06mg Fe/L

평판형 막 유출부에 감압펌프와 타이머를 설치하여 20분 운전, 40분 휴지를 1cycle로 설정하여 분리막을 통한 하수처리를 실시하였다. 감압펌프에 SaeHan계기의 부르동관 감압계(KSB5305)를 설치하여 막에 걸리는 압력(단위:cmHg)을 측정하였다. 처리수가

배출됨에 따라 반응조내의 수위가 줄어들게 되면 유입펌프와 연결된 3점 봉센서와 자동수위조절기에 의해 줄어든 수량만큼 인공하수를 반응조내로 유입하였다.

이에 따른 수질 변화를 파악하고자 COD, PO_4-P 를 복수실험을 통해 측정하였으며 반응조내의 슬러지양을 측정하기위해 TSS와 VSS를 측정하였다. 모든 실험은 Standard Methods(2012)의 방법을 따랐다.

MBR운전시간이 경과함에 따라 막오염이 증가하였고 이 때문에 주기적인 세척을 실시하였는데, 이는 물리적인 세척과 화학적인 세척으로 나뉜다. 물리적 세척은 수압을 이용한 세척으로 운전 중지기간에 평판형 막을 반응조에서 분리시켜 강한 수압을 막에 분사하여 막 표면에있는 슬러지덩어리와 생물막을 제거하는 방법이다. 물리적 세척을 실시하였음에도 불구하고 막의 막힘현상이 완화되지 않을 경우 화학적 세척을 실시하였다. 화학적 세척은 13%의 차아염소산나트륨($NaClO$)에 30분 정도 침지시킨 후 흐르는 물을 이용하여 한시간정도 세척을 하였다.

3.2. 초음파 결합 침지형 막분리 활성슬러지법

초음파 결합 침지형 막분리 활성슬러지법은 1단계에서 운전한 침지형 막분리 활성슬러지법에 초음파 발생장치를 설치하여 간헐적으로 초음파를 조사함으로써 슬러지를 분쇄하여 막의 막힘 현상에 영향을 미치는 고농도의 MLSS양을 줄이고자 하였다. 다음 그림은 초음파를 결합한 침지형 막분리 활성슬러지 공정의 모듈이다.

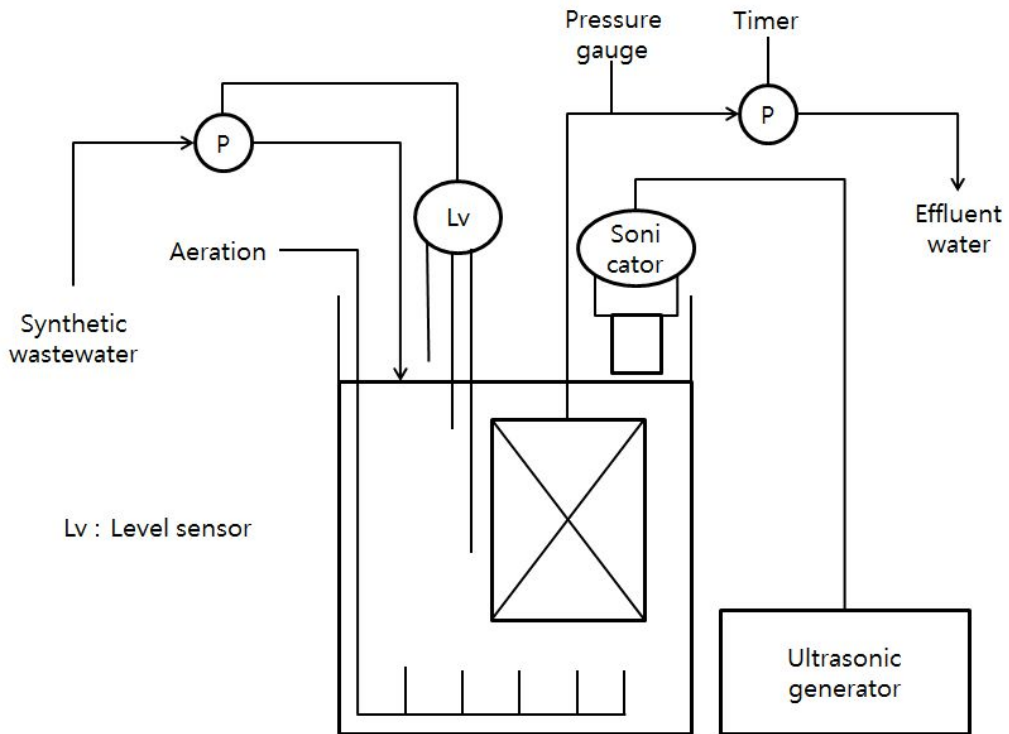


그림 3.3 초음파 결합 침지형 막분리 활성슬러지 공정 실험장치 개요도

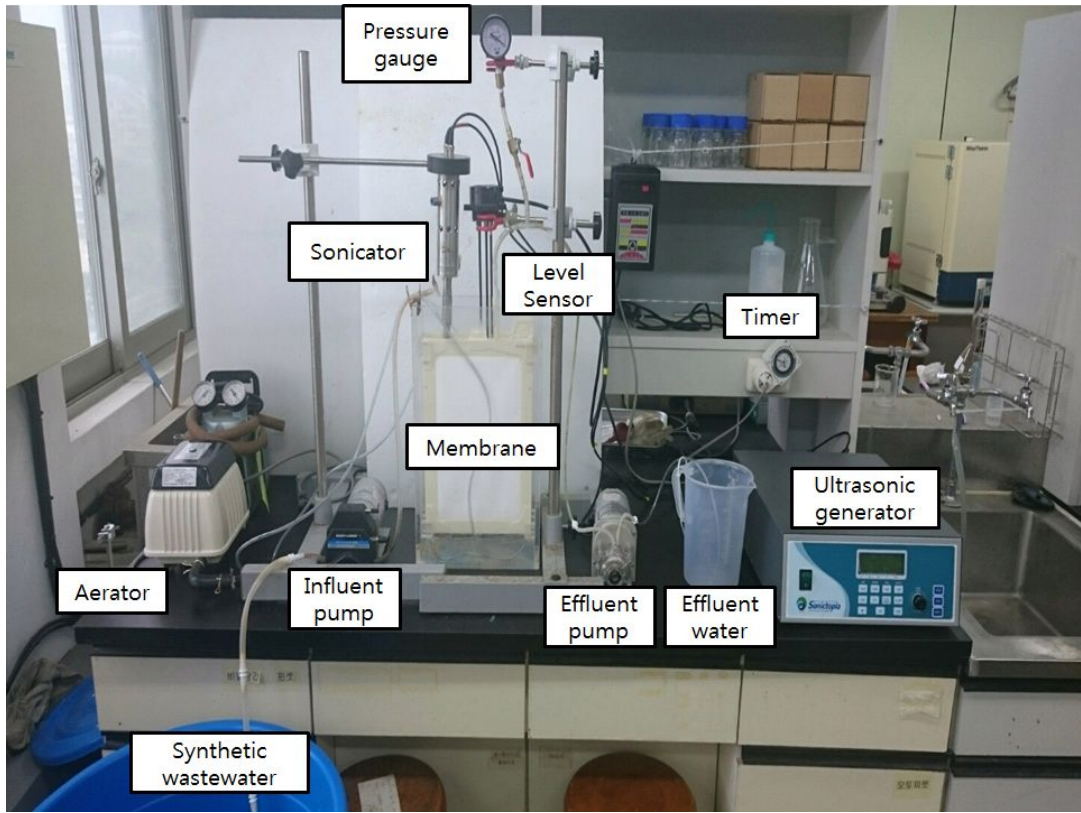


그림 3.4 초음파 결합 침지형 막분리 활성슬러지 공정 실험장치

이 실험장치에 사용된 초음파 발생장치는 Sonictopia에서 제작한 Ultrasonic Homogenizer STH-200S 모델로 28KHz 고정주파수이며, 최대 출력은 200W이다. 초음파 발생장치의 제원은 다음 표3.3과 같다.

표3.3 초음파 발생장치의 제원

구 분	제 원
제조업체	Sonictopia
기기 No.	STH-200S
소비전력	AC220V, 3A
출력전력	200W/hr
인터페이스	로터리 엔코더, RS232 커멘드
진동수	28KHz
기기의 치수(H×W×D)	120×375×280(mm)
케이블 길이	3m
필요 전력	220V / 60Hz (접지콘센트)
컨버터	PZT(3mm, 4ea, PZT-81) Length : 90mm
부스터	Ti6-A14 (STB-2320, ∅ 30×89.6mm)
초음파 방출기기	Ti6-A14 (STH-2412, ∅ 24×89.9mm)

이 2단계의 실험은 새로운 반응조를 제작하지 않고 1단계 실험장치에 초음파만 결합한 형태로서 초기제원은 다음과 같다.

표 3.4 초음파 출력 기기 초기 제원

구 분	지정 값
조사 시간	1min
휴지 시간	59min
출력	50% [100W/hr]
증가 속도	10×0.1sec
주파수	28076Hz±0%
최소 부하	200Ω
최대 온도	70℃

실험장치에 비해 초음파가 상대적으로 세브로 간헐적으로 조사하였는데, 초음파 강도를 100W/hr로 유지하면서 1분 조사 59분 휴지 순으로 17일간 반복하였다. 초음파의 출력이 100W/hr이므로 1cycle 동안 반응조 내에 가해진 초음파 출력은 1.67W/min이 된다. 본 실험의 반응조 용적이 8.84L이므로 초음파 조사율은 0.19W/L·min이고, MLSS가 2,950mg/L ~ 9,520mg/L 범위이므로 고형물(MLSS)당 초음파 조사율은 0.02 W/g·MLSS ~ 0.06W/g·MLSS이다.

$$\text{초음파 조사율(W/L)} = \frac{\text{초음파 출력(W)}}{\text{반응조의 체적(L)}} \quad (3.1)$$

$$\text{고형물 당 초음파 조사율}(W/g \cdot \text{MLSS}) = \frac{\text{초음파출력}(W)}{\text{MLSS농도} \cdot \text{반응조의 체적}(L)} \quad (3.2)$$

또한 본 실험에서 처리수에 대한 수질을 분석하여 초음파를 결합하기 전의 단계의 처리수의 수질과 비교를 하였다. 또한 초음파 조사시간에 따른 반응조 내의 MLSS의 농도를 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. MLSS 및 운전압력의 변화

침지형 막분리 활성슬러지공정을 총 41일간 운영하며 주기적으로 시료를 채취하여 TSS, VSS, COD, PO₄-P의 수질항목을 복수실험을 통해 측정 한 뒤, 초음파 발생장치를 결합하여 17일간 100W의 초음파를 1분 조사 59분 휴지를 1cycle로 하여 운전하고 시료를 채취하여 각 항목들을 복수실험을 통해 측정하였다.

그림 4.1은 두 시험방법에서의 TSS와 VSS 그리고 압력의 변화를 나타내었다.

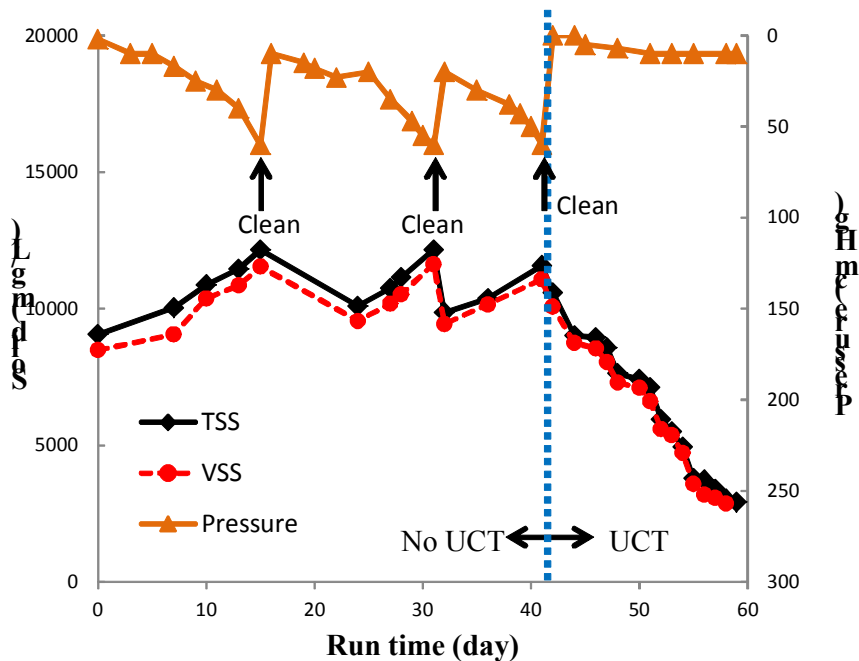


그림 4.1 기존 MBR과 초음파를 결합한 MBR의 MLSS와 압력의 변화

초음파가 결합되어 있지 않은 공정에서는 총 부유 고형물(Total Suspended solid; TSS)와 휘발성 부유 고형물(Volatile Suspended Solid; VSS)가 점차적으로 증가를 것을 볼 수 있다. 하지만 TSS와 VSS의 농도가 높아질수록 막에 걸리는 압력 또한 높아지는 것을 볼 수 있다. 막에 걸리는 압력이 60cmHg에 도달하면 처리유량이 작아지기

때문에 16일째에 물리적세척을 실시하였고 두 번째 막의 막힘현상이 일어난 32일과 42일째에는 물리적 세척만으로는 막의 막힘 현상이 해결되지 않아 화학적 세척 또한 실시하였다. 이로 인해 세척을 실시한 16일째에 TSS는 2,067mg/L, VSS는 1,992mg/L의 손실이 생겼고, 32일째는 TSS가 2,300mg/L, VSS가 2,195mg/L, 42일째는 TSS가 2,060mg/L, VSS는 1,955mg/L의 손실이 생겼다. 이와 같은 손실은 세척 시 막에 흡착되어있던 슬러지 덩어리와 생물막이 제거될 뿐 아니라 그 부피만큼의 인공하수가 유입되면서 희석되어 MLSS의 농도가 낮아진다고 판단된다.

초음파를 결합한 42일째부터는 초음파의 영향으로 인해 반응조 내의 슬러지 입자가 잘게 쪼개지면서 TSS와 VSS가 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 17일간 운전을 하면서 TSS는 9,520mg/L에서 2,920mg/L로 약 69.3%가량 감소되었고, VSS는 9,125mg/L에서 2,820mg/L로 약 69%가량 감소되었다. 또한 TSS와 VSS의 농도가 감소하면서 막에 걸리는 압력의 증가량이 눈에 띄게 줄어들었다. 이는 결국 초음파를 통해 잉여슬러지를 분해시켜 반응조 내의 불필요하게 높은 MLSS농도를 줄여 막에 흡착하는 슬러지 및 생물막의 양을 줄일 뿐 아니라 초음파의 물리적인 작용 또한 막에 흡착하려는 슬러지도 줄일 수 있을 것이라 판단된다. 막의 압력의 증가량이 작아지면서 막의 세척 주기 또한 길어지게 되고, 이는 나아가 공정을 운영하는데 있어서 운영비를 줄일 수 있을 것이라 판단된다.

4.2. COD의 제거 효율

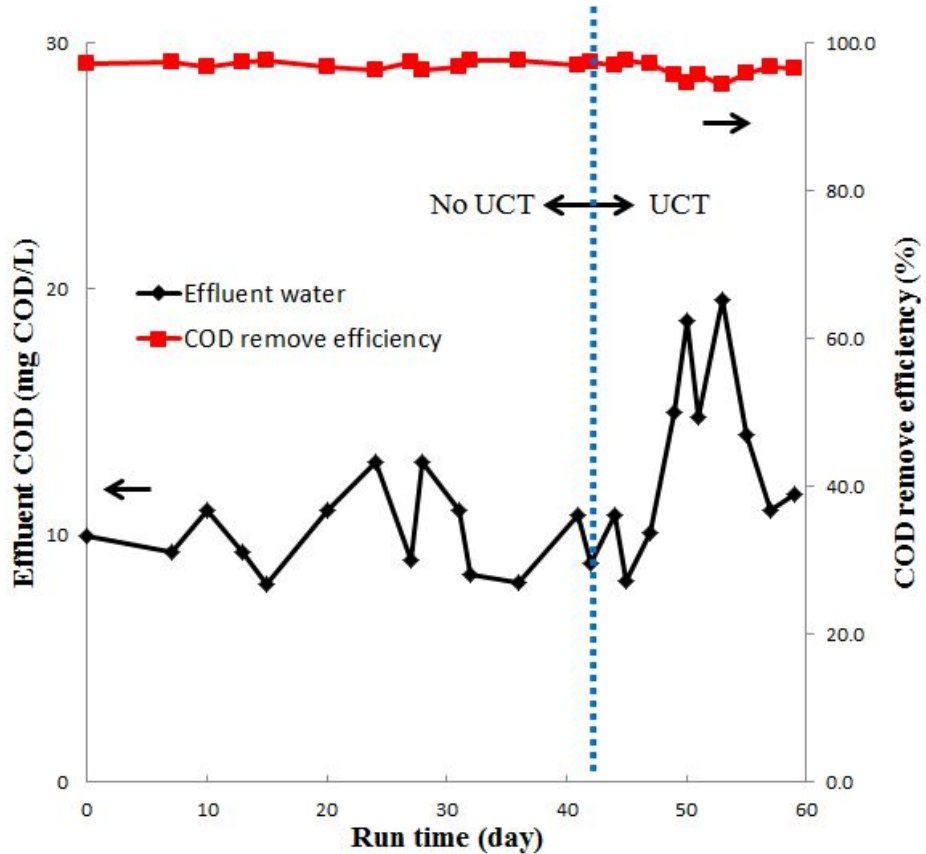


그림 4.2 기존 MBR과 초음파를 결합한 MBR의 처리수 COD 변화

그림 4.2에서는 두 시험 방법에서의 COD의 변화를 나타내었다. COD는 인공하수를 통해서 298mg COD/L ~ 426mg COD/L 평균 363mg COD/L씩 유입되지만, 막의 Membrane Filter를 통해 배출되는 처리수의 COD농도는 8mg COD/L ~ 19.6mg COD/L로 평균 11.45mg COD/L로 매우 낮으며 유입 COD에 비해 평균 97.1%의 처리율을 보여준다. 위와 같은 결과는 유입수의 변화폭은 크나 Soluble한 기질의 경우 생분해율이 높아 처리가 빠르고, 부유성 고형물질의 경우 분리막으로 인해 SS 성분이 대부분 제거되므로 전체적으로 95% 이상의 비교적 안정적인 처리효율을 보인 것으로 판단된다.

그리고 초음파를 결합한 공정은 초음파를 결합하기 전 공정보다 SCOD가 평균 2.8

mgCOD/L가량 높은 것을 확인 할 수 있었다. 이는 초음파의 운전으로 인해 반응조내에 있던 슬러지가 분해되면서 COD를 배출하기 때문에 반응조내의 COD가 높아지게 되고 결과적으로 처리수의 COD도 올라갔다고 판단된다. 하지만 Membrane Filter로 인해 COD의 증가량은 작다고 판단된다.

4.3. 인 농도의 변화

그림 4.3은 두 시험방법에서의 PO_4-P 의 변화를 나타내었다.

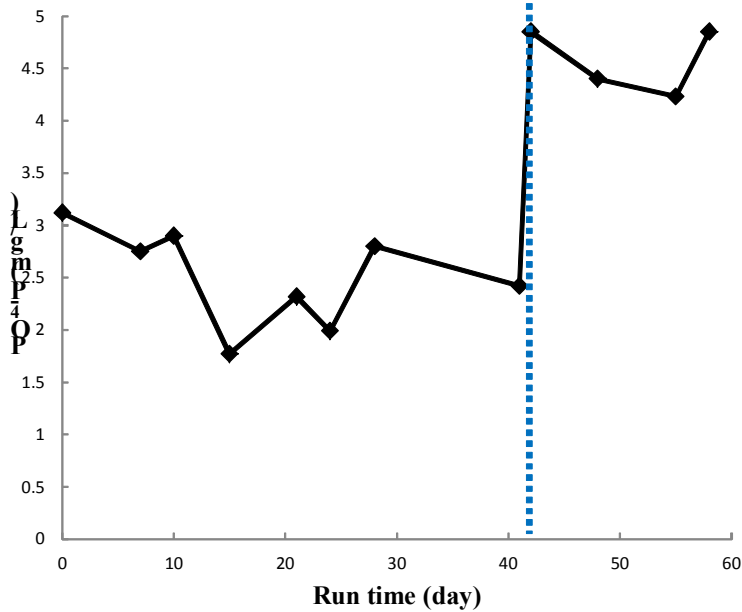


그림 4.3 기존 MBR과 초음파를 결합한 MBR의 PO_4-P 변화

PO_4-P 는 인공하수를 통해서 4mg/L씩 유입되는데 초음파를 결합하지 않은 시험방법에서는 1.77mg/L~3.12mg/L로 평균 38%정도의 처리율을 보였다. 실제 인을 처리하기 위해선 혐기성 공정 과 호기성공정을 거쳐야 하는데, 본 실험에서는 호기성 공정만 운영하였으므로 인의 처리율이 낮다고 판단된다. 하지만 초음파를 가한 후 부터는 유입수의 PO_4-P 농도보다 0.23mg/L~0.85mg/L로 평균 15%가량 증가한 것을 알 수 있다. 이는 초음파로 인해 MLSS의 입자가 잘게 쪼개지면서 MLSS가 가지고 있는 PO_4-P 를 방출하여 농도가 높아진 것으로 판단된다. 따라서 인을 처리하기 위해선 기존에 있던 혐기성 공정을 추가시켜야 할 뿐 아니라 초음파 처리 후 인 농도를 경감시킬 공정을 추가해야 할 것으로 판단된다.

5. 결론

평판형 모듈의 막을 이용하여 침지형 막분리 활성슬러지법과 본 공정에 초음파를 결합하여 초음파가 침지형 막분리 활성슬러지법에 미치는 영향에 대해서 실험하고, 수질 항목인 COD와 MLSS, PO_4-P 의 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 공법에 초음파 조사율 $0.19W/L \cdot min$ 의 강도로 운전한 결과 초음파를 결합할 경우 반응조 내의 TSS와 VSS가 감소하였다. 침지형 막분리 활성슬러지법은 운전일 수가 증가할수록 MLSS의 농도가 높아졌고, 이 때문에 세척 및 슬러지 인발이 필요하였다. 그렇지만 초음파를 결합하여 운전한 결과 MLSS는 약 70% 정도 감소하였다. 따라서 초음파의 결합은 MLSS의 농도저하를 통해 막의 막힘 현상을 완화시켜 막의 세척주기를 줄여 공정의 운영비를 줄일 수 있다고 판단된다.
2. 본 공법의 장기간 운전으로 인해 막에 걸리는 압력이 60cmHg까지 증가하여 막의 막힘 현상이 발생하였다. 41일의 운전기간동안 총 3번의 막힘 현상이 발생하였고, 막힘 현상을 해결하기 위해 물리적 및 화학적 세척을 실시 하였다. 세척 후 막이 막히는데 평균 14일의 시간이 소요되었지만, 초음파를 결합한 이후에는 15일동안 막의 압력이 10cmHg만큼 증가하였다. 이는 초음파의 조사로 인해 불필요하게 높은 MLSS의 양을 줄여 막에 흡착하는 슬러지 및 생물막이 줄어들었기 때문이라고 판단된다.
3. 본 공법의 공정 특징상 COD는 95%이상의 높은 제거율을 보여준다. 이 공법에 초음파를 결합할 경우 초음파를 결합하지 않았을 때보다 약 2.8mg COD/L 정도의 농도가 증가하였지만 매우 적은 농도이므로 이는 초음파의 출력 및 조사시간 등 여러 인자의 제어를 통해 해결할 수 있을 것이다.
4. PO_4-P 는 38%정도의 처리율을 보였는데 이는 잉여슬러지에 의한 제거로 보인다. 하지만 초음파를 결합하여 운전을 실시하였더니 유입수의 PO_4-P 농도보다 0.23mg/L ~ 0.85mg/L로 평균 15%가량 증가하였고, 초음파 결합전 공정보다 1.8배

정도 증가하였다. 따라서 기존의 침지형 막분리 활성슬러지법에 초음파를 결합할 경우 유입수보다 인의 농도가 높아지므로 처리수의 인 제거에 대한 공정이 추가되어야 한다고 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) 강선구(2014), PTFE재질 정밀여과 막 평가; 응집 전 후 투과특성 및 세정효과, 건국대학교 석사학위논문
- 2) 권재현, 류성호, 박기영, 안규홍, 염익태, 이용훈(2002), 오존처리에 의한 하수슬러지의 감량화, 상하수도 학회지, 16, pp.153-160
- 3) 김광인(2011), 초음파 전처리 슬러지의 2단 혐기성 소화 특성 연구, 성균관대학교 석사학위논문
- 4) 김영혁(2008), 오존을 이용한 MBR 공정의 막 오염 저감기술, 울산대학교 석사학위논문
- 5) 나유미, 박용민, 이양우, 김원경, 김지태, 조일형(2014), 하수방류수 재이용 MF/RO 공정에서 가압식 MF의 전처리 성능 향상 방안 연구, Membrane Journal 24(5), pp.350-357
- 6) 동효선(2010), 초음파와 오존처리에 의한 하수슬러지 재이용방안, 서울산업대학교 석사학위논문
- 7) 모우종(2012), 초음파와 전기장 처리에 의한 하수슬러지 탈수성 향상에 관한 연구, 인하대학교 석사학위논문
- 8) 모우종, 한지선, 안창민, 윤순욱, 석희정, 김창균(2013), 초음파와 전기장 처리에 의한 하수슬러지 탈수성 향상, Korean Society of Environmental Engineers, 35(1), pp.23-30

- 9) 박성원(1998), 막분리 활성슬러지법에 있어서 생물학적 운전인자가 막성능에 미치는 영향에 관한연구, 성균관대학교 석사학위논문
- 10) 박성현(2006), 마이크로파와 초음파를 이용한 하수슬러지 전처리에 관한연구, 동아대학교 박사학위논문
- 11) 박재로(2005), 하수고도처리를 위한 침지형 막분리 활성슬러지법의 운전 및 세정 방법, 홍익대학교 박사학위논문
- 12) 안규홍, 차호영, 송경근(1999), 막분리 활성슬러지법을 이용한 하수처리장의 개선, Korea Technological Society of Water and Waste Water, 7(3), pp.69-75
- 13) 양형재(1997), 연속회분식 활성슬러지법을 이용한 생물학적 유기물질 및 영양염류 제거, 한양대학교 박사학위논문
- 14) 염익태, 이기룡, 권제현, 김형수(2002), 막 결합형 슬러지 호기소화공정에 있어서 슬러지 전처리의 영향, Journal of Korea Society of Water and Waste water, 25(4), pp.565-572
- 15) 오세헌(2004), 슬러지 특성에 미치는 초음파의 영향, 명지대학교 석사학위논문
- 16) 오철(2002), 용인하수처리장 슬러지 탈수성 증대를 위한 초음파의 활용, 명지대학교 석사학위논문
- 17) 이지영(2006), 석유화학 폐수처리에 A2O 및 AO와 가압산화 혼합시스템의 적용시 효과, 울산대학교 석사학위논문
- 18) 임동국(2012), 침지형 MBR을 이용한 하수고도처리 최적화에 관한 연구, 서울시립대학교 석사학위논문

- 19) 조연호(2011), MBR공정에서 인, 질소제거에 미치는 유입수질의 영향, 명지대학교 석사학위논문
- 20) 최성문(2001), 침지형 부직포 및 MF 막분리 활성슬러지법을 이용한 쓰레기매립장 침출수의 고도처리에 관한연구, 동아대학교 박사학위논문
- 21) 최재훈, 김형수(2008), 침지형 막 분리 활성슬러지법에서 막의 재질 및 구조가 파울링에 미치는 영향, Korean Society of Environmental Engineers, 30(1), pp.31-36
- 22) 최홍복, 황경엽, 신용배(1996), 하수슬러지 전처리에 의한 혐기성소화 향상, 한국수질보전학회지 12(4), pp.401-407
- 23) 환경부, 런던협약 '96 의정서 발효에 따른 하수슬러지관리 종합대책, 2007
- 24) 허관용(1988), 슬러지 전처리 공정의 혐기성 소화에 미치는 영향, 아주대학교 석사학위논문
- 25) Appels, L., Beayens, J., Degreve, J. and Dewil, R.(2008), Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, Energy Comb. Sci., 34, pp.757-781
- 26) Churchouse S.(1997), Membrane bioreactor for wastewater treatment-operation experience with the Kubota submerged membrane activated sludge process, Membrane Technology, 83, pp.5-9
- 27) Dacies W. J., Le M. S. and Heath C. R.(1998), Intensified activated sludge process with submerged membrane microfiltration, Wat Sci. Tech., 38(4-5), pp.421-428

- 28) Gnder B. and Krauth K.(1998), Replacement of secondary clarification by membrane separation-result with plate and hollow fiber modules, Wat. Sci. Tech., 38(4-5), pp.383-393
- 29) Hobson, P. N. and Wheatley, A. D.(1993), Anaerobic digestion, modern theory and practice, Elsevier science publishers
- 30) Krauth K. and Staab K. F.(1993), Pressurized bioreactor with membrane filtration for wastewater treatment, Water Res., 27, pp.405-411
- 31) Li, Y. Y. and Noike, T.(1992), Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment, Wat. Sci. Tech., 26(3-4), pp. 857-866
- 32) Mo, S. Y., Son, J. R., Kim, M. S., Jang, H. K. and Lee, G. J.(1998), Kinetics of the sonolytic reaction of nondegradable organic compounds in aqueous solution, Korean Society of Environmental Engineers, 22(3),pp. 325-340
- 33) Nagaoka H., Ueda S. and Miya A.(1996), Influence of bacterial extracellular polymers on membrane separation activated sludge process, Wat. Sci. Tech., 34(9), pp.165-172
- 34) Painter N. A.(1970), A Review of Literature on Inorganic Nitrogen Metabolism in Microorganisms, Wat. Res., 4(6), pp.393-450
- 35) Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K. and Bildan, M. L. S.(1997), Effects of thermochemical pre-treatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge., Water Sci. Tech, 35, pp.209-215
- 36) Ueda T., Hata K. and Kikuoka Y.(1996), Treatment of domestic sewage from

- rural settlements by a membrane bioreactor, *Wat. Sci. Tech.* 34(9), pp.189-196
- 37) Winnen H., Suidan M. T., Wrenn S. B., Cicek N., Urbain V. and Manem J.(1996), Effectiveness of the membrane bioreactor in the biodegradation of high molecular-weight compounds, *Wat. Sci. Tech.*, 34(9), pp.197-203
- 38) Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T. and Matsuo T.(1988), Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank, *Water pollution Research and control brighton*, pp.43-54

감사의 글

본 논문을 마치면서 많은 분들의 도움과 깊은 관심에 감사의 마음을 전하고자 합니다. 먼저 논문을 쓰면서 많은 도움과 격려를 해주시고 좋은 논문이 될 수 있게 해주신 김성홍 교수님께 진심으로 깊은 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 교수님께서 제가 처음 위생실험실에서 실험실 생활을 시작한 학부 3학년 2학기 시절부터 석사 3학기까지 3년 동안 좋은 방향으로 나갈 수 있도록 지도해주시고 자상함과 따뜻함으로 이끌어 주셨습니다. 교수님의 가르침을 바탕으로 제 자신을 발전시킬 수 있었고, 이 가르침을 잊지 않으며 사회생활에 큰 밑거름으로 사용되도록 노력하겠습니다. 그리고 논문 심사 위원장을 맡아주신 박길현 교수님과 좋은 논문이 될 수 있도록 조언과 격려를 해주신 박정웅 교수님, 김운중 교수님, 김대현 교수님, 박상준 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

다음으로 대학원 생활 동안 항상 함께하고 많이 도와주며 격려하고, 많은 조언을 해주던 실험실식구들인 정원이형, 맹선이형, 김경면, 이인호, 나재선, 최진홍에게 고마움을 전합니다. 또한 다른 실험실이지만 힘든 시기에 함께 해쳐나가던 대학원 동기들인 김정중과 신성욱에게도 고맙다라는 말을 전하고 석사과정동안 선배로서 많이 도움을 주었던 경호형, 정환이형, 승민이형, 이태광, 전상주에게도 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

마지막으로 오늘의 저를 있을 수 있도록 낳아주시고 길러주신 부모님께 무한한 감사와 사랑의 말씀을 전합니다. 부족한 아들에게 배움의 기회를 주시고자 비가 오나 눈이 오나 굶은일 마다하지 않으시고 뒷바라지 해주신 은혜는 평생을 다해도 부족하겠지만, 앞으로 효도하면서 보답해 나가도록 하겠습니다. 또한 언제나 저를 믿어주고 응원을 아끼지 않은 동생 수연이에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

5년 반 동안 저와 함께한 조선대학교 토목공학과를 위해 앞으로 승승장구하는 토목인이 되어 후배들에게 부끄럽지 않은 선배가 되도록 하겠습니다.

감사합니다.