막오염 감소제가 활성슬러지의 여과저항에 미치는 영향 Effect of Fouling Reducing Additives on Membrane Filtration Resistance of Activated Sludge

정태학[†] · 이종훈* · 김형건** · 배영경

Tai Hak Chung[†] · Jong Hoon Lee* · Hyoung Gun Kim** · Young Kyoung Bae

서울대학교 건설환경공학부 · *두산중공업 · **포스코건설 토목환경사업본부

Department of Civil & Environmental Engineering, Seoul National University

*Doosan Heavy Industries & Construction, **Posco E&C Civil and Environment Division

(2011년 11월 24일 접수, 2012년 6월 27일 채택)

Abstract : Effect of three additives, chitosan, ferric chloride, and MPE50 on membrane fouling reduction was studied. They were introduced with various dosing rate into activated sludge, and changes in filtration resistance measured by the batch cell filtration test were evaluated. Both the filtration resistance and the specific cake resistance were minimized at 20 mg/g-MLSS with chitosan, 70 mg/g-MLSS with ferric chloride, and 20 mg/g-MLSS with MPE50 addition, respectively. Introduction of the additives into the activated sludge resulted in reduction of not only cake resistance, but also fouling resistance. However, the chitosan addition to three different activated sludge resulted in three different optimal dose of 10, 20, 30 mg/g-MLSS, respectively. This implies that the optimal dose is dependent on sludge characteristics rather than a constant value. Overdose above the optimal dosage always aggravated filterability in all cases. Zeta potential of sludge flocs, relative hydrophobicity, floc size distribution, soluble EPS concentration and supernatant turbidity were measured in order to analyze fouling reduction mechanism. Nearly neutral surface charge along with the largest particle size was observed at the optimal dose. This could be explained by particle destabilization and restabilization mechanism as positively charged additives were injected into sludge flocs of negative surface charge. Both soluble EPS concentration and supernatant turbidity also showed the lowest value at the optimal dose. These foulants are believed to be coagulated and entrapped in sludge flocs during flocculation. Chitosan and MPE50 which are cationic polymeric substances showed higher reduction in both soluble EPS and fine particles comparing with ferric chloride.

Key Words : Filtration Resistance, Additives, Zeta Potential, Particle Size Distribution, Batch Cell Test

요약 : 막오염을 감소시킬 수 있는 첨가제로서 chitosan, 염화제이철, MPE50의 막오염 저감 효과를 비교하여 연구하였다. 세 가지 첨가제를 다양한 농도로 활성슬러지에 주입한 후 회분여과실험을 수행하여 막오염 특성의 변화를 평가하였다. Chitosan 20 mg/g-MLSS, 염화제이철 70 mg/g-MLSS, MPE50 20 mg/g-MLSS의 주입량에서 여과저항과 케이크 비저항이 모두 최소화되었는데, 케이크 여과저항 뿐 아니라 파울링 여과저항도 함께 감소하는 양상이 관찰되었다. 그러나 서로 다른 활성슬러지에 chitosan을 첨가하는 세 차례의 실험에서 최적 주입농도는 10, 20, 30 mg/g-MLSS로 서로 다르게 나타나, 최적 주입농도가 상수치가 아니라 활성슬러지의 특성에 영향을 받는 것으로 확인되었다. 세 첨가제 모두 최적 주입농도보다 더 많은 양을 주입한 경우 오히려 막여과 특성이 악화되었다. 첨가제의 주입에 따른 여과저항 감소의 기작을 분석하기 위하여 미생물 플록의 제타전위, 소수성, 입도분포, 상징수 탁도, 용존성 EPS 등의 다양한 분석을 수행하였다. 최적 주입농도에서 제타전위는 0에 가깝게 그리고 입자크기는 가장 크게 나타났는데, 이러한 결과는 음전하를 띠는 슬러지 플록에 양전하의 첨가제가 주입되면서 미세입자의 불안정화 및 재안정화 메커니즘을 보이는 것으로 해석할 수 있다. 또한 최적 주입농도에서 용존성 EPS 농도와 상징수 탁도는 가장 작은 값이 관찰되었는데, 미생물 플록이 응집하며 성장하는 과정에서 고분자의 EPS와 미세 입자가 포집된 결과로 해석된다. 또한 이러한 효과는 고분자성 양이온물질인 chitosan과 MPE50에서 염화제이철보다 더 크게 나타났다.

주제어 : 여과저항, 첨가제, 표면전위, 입도분포, 회분여과실험

1. 서론

막오염에 의한 여과 효율의 저하는 막결합 생물반응조(Membrane Bioreactor; MBR)의 운전에서 가장 문제가 되는 부분으로, 많은 연구가 막오염의 기작을 밝히고 저감 방안을 도출하기 위하여 이루어져왔다. 막오염 현상은 막 재질, 미생물 상태, 운전조건 등 다양한 요소들의 상호작용 결과로 해석이 난해하지만 보고된 연구 결과에 따르면 미생물이 분비(excretion)하는 Extracellular Polymeric Substances (EPS),

미생물이 용해(lysis)되며 발생하는 Soluble Microbial Products (SMP), 그리고 원수에 포함된 고분자성 물질들이 막오염과 깊은 관련성을 가진다는 것이 밝혀졌다.^{1,2)}

또한 활성슬러지의 입도분포와 미세입자의 비율이 여과 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 MBR에서 미생물 플록의 크기는 일반 활성슬러지 공정에 비해 작다고 알려져 있다.³⁻⁵⁾ 이는 막 표면에 두꺼운 케이크층이 형성되는 것을 막기 위하여 적용되는 빠른 막면 유속, 강한 폭기 등의 운전조건 때문에 활성슬러지 플록이 보다 큰 전

[†] Corresponding author E-mail: thchung@snu.ac.kr Tel: 02-880-7369 Fax: 02-873-2684

단력을 받기 때문이다. 전단력 증가로 인해 생성된 미세한 플록이나 단독 미생물은 막의 공극을 막는 직접적인 오염 원으로 작용하기도 한다. 또한 활성슬러지 플록의 크기가 작아지면 막 표면에 형성되는 케이크 층의 공극률이 감소되어 케이크 저항을 증가시킨다.

MBR에 첨가제를 도입하여 막오염을 저감하는 방안으로, 활성탄을 투입하여 막오염 유발 물질을 흡착하는 방법⁶⁾과 응집제를 주입하여 응집시키는 방법 등이 시도되었다. 금속염 형태의 첨가제는 정수처리 공정에서 응집제로, 하수처리 공정에서는 인을 제거하기 위하여 많이 사용되어 왔으며, MBR 공정에서 막오염 저감 효과에 대해서도 연구된 바 있다.⁷⁻¹⁰⁾ Chitosan은 유기산에 용해되며 음전하를 띠는 기존의 대부분의 식물섬유와 달리 용해상태에서 양전하를 띠는 천연 동물성 식이섬유로 특이한 화학적 구조를 가지고 있다. 또한, 생물학적으로 분해가능하며 독성이 없어 수처리 공정에서 응집제로서의 사용이 연구되어 왔으며^{11,12)} MBR 공정에도 적용성이 연구된 바 있다.^{13,16,17)}

최근에는 막오염 저감과 여과특성을 개선시키기 위한 목적으로 새로운 인공첨가제들이 개발되고 있다. 현재 MBR 공정을 위한 고분자 첨가제를 개발하여 공급하고 있는 기업으로 Nalco, Kurita, Adipap 등이 있으며, 특히 Nalco에서 개발한 'Membrane Performance Enhancer (MPE) 50'는 critical flux를 향상시키고 SMP 농도를 감소시키는 효과가 높다는 연구결과가 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁹⁾ 그러나 MPE50이 양이온계 고분자 물질이라는 점 이외의 상세한 구조와 성분은 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 MBR 슬러지의 전량여과(Dead-end filtration) 실험을 통하여 염화제이철, chitosan, MPE50 등 성격이 다른 세 가지 첨가제의 막오염 및 여과저항 감소효과를 비교평가하고, 보조의 다양한 분석을 통해 막오염 저감현상의 기작을 밝히고 막오염 저감을 위한 첨가제가 갖춰야할 속성들을 검토하고자 하였다.

2. 연구재료 및 방법

2.1. 회분여과실험

첨가제 주입에 따른 막오염 저감 성능을 비교평가하기 위해 회분여과실험을 수행하였다. 각 첨가제의 주입농도는 예비실험에서 0, 5, 10, 50, 100 mg/g-MLSS를 주입하여 저감효율이 최고로 나타나는 주입농도 근처의 구간을 다시 더 세분화하여 궁극적으로 결정하였다. 막오염의 척도로, 회분여과셀(Amicon Cell 8200, Amicon, USA)을 사용한 dead-end filtration 실험을 통하여 여과저항을 측정하였다(Fig. 1). 질소가스를 이용하여 30 kPa의 압력으로 여과하였으며, 여과저항은 식 (1)의 직렬저항모델(Resistance-in-series model)을 이용하여 케이크 여과저항(R_c)과 파울링 여과저항(R_f)으로 구분하여 해석하였다. 막 표면에 형성된 케이크 층의 단위 질량 당 유발하는 여과저항을 의미하는 케이크 비저항 값(Specific cake re-

Fig. 1. A schematic of dead-end filtration.

sistance)은 다음의 식 (2)를 이용하여 회분여과실험을 통해서 얻은 t/V_p 와 V_p 를 도식한 선형관계에서 기울기 값으로부터 계산하였다.

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

J : permeate flux (m/sec)

ΔP : trans-membrane pressure (Pa)

μ : viscosity of permeate (Pa·sec)

R_m : intrinsic membrane resistance (1/m)

R_f : fouling resistance (1/m)

R_c : cake layer resistance (1/m)

$$\frac{t}{V_p} = \frac{\mu R_m}{A \Delta P} + \frac{\mu X(0) \alpha}{2 A^2 \Delta P} V_p \quad (2)$$

V_p : permeate volume at time t (m³)

α : specific resistance of the cake layer (m/kg)

$X(0)$: biomass concentration at $t=0$ (kg/m³)

A : membrane area (m²)

t : time (sec)

각 첨가제는 실험 1일전에 용액 상태로 준비하였으며, 첨가제의 주입량은 활성슬러지 단위 g당으로 표현하였다. 첨가제가 슬러지와 완전히 혼화하여 응집할 수 있도록 실험 전 Jar test와 유사한 방법으로 급속교반과 완속교반을 수행하였다. 급속 교반은 100 rpm으로 1분간, 이후 완속교반으로 10 rpm으로 10분간 교반하였다. 이후 응집의 안정화를 위하여 30분간 정지한 후 회분여과실험을 수행하였다.

2.2. 분리막 및 활성슬러지

실험에 사용된 막은 평판형 정밀여과막(Yuasa Corporation, Japan)으로 폴리올레핀 재질에 친수성 코팅처리가 되어 있으며 nominal pore size는 0.25 μ m이다. 막모듈에 부착된 분리막을 회분여과셀 크기에 맞게 잘라낸 후 증류수에 충분히 침지시켜 친수화 코팅을 활성화시킨 후 실험에 사용하였다.

활성슬러지는 경기도 과천시에 위치한 과천하수처리장의 이차슬러지 반송라인에서 채취하여 24시간 동안 포기하면서 인공하수에 적응시킨 후 이용하였다. 슬러지의 농도는 실험 1일 전 미리 측정하여 회분실험에서는 3 g/L로 조정하여 실험하였다.

2.3. 첨가제

게, 새우, 가재 등과 같은 갑각류와 오징어, 버섯 등의 외피를 이루는 물질인 키틴은 단백질, 탄산칼슘, 키틴질로 결합하여 구성되어 있으며, 키틴에 진한 가성소다를 처리하고 가열 및 건조한 후 탈 아세틸화로 얻어지는 물질이 chitosan이다. 키틴은 Cellulose 다음으로 풍부한 천연고분자 물질인 것으로 알려져 있으며, N-acetyl-D-glucosamine (2-acetamido-2-deoxy-D-glucose) 기가 β -(1 $\rightarrow$ 4)결합을 하고 있는 Polysaccharide 구조이다. Chitosan은 Amino-polysaccharide 구조로서 분자구조상 Cellulose와 유사한 구조를 갖고 있는 것으로 밝혀져 있다. Chitosan은 유기산에 용해 가능하기 때문에, 실험 전에 1% 아세트산(CH_3COOH) 용액에 충분히 용해하여 1% chitosan 용액으로 제조하였다. 주입량은 실험 1일 전 1% chitosan 용액을 증류수에 희석하여 조절하였다.

염화제이철은 정수처리 공정에서 탁질 제거, 하수처리 공정에서 인의 제거를 위한 응집침전제로 흔히 사용되는 물질이다. 본 연구에 사용된 염화제이철은 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 물에 잘 녹고, 수용액은 강산성을 띤다. 실험 1일 전에 물에 용해하여 사용하였다.

MPE50은 Nalco에서 개발하여 상용으로 판매되는 양이온계 고분자 물질이다. 점성이 매우 높은 액체 상태의 무색, 무취의 고분자 화합물질이다. 비중과 밀도가 거의 물과 비슷하고 물에 대한 용해도가 매우 높다. 실험 1일 전에 물에 용해하여 사용하였다.

2.4. 분석방법

2.4.1. 제타전위

대전된 콜로이드(Colloid) 입자가 분산되어 있는 계에 외부로부터 전장을 걸면 입자는 전극을 향하여 영동하게 되는데, 그 속도는 입자의 하전에 비례하기 때문에 입자의 영동속도를 측정함으로써 제타전위(Zeta potential)를 측정하는 방식인 ELS-Z (Photal, Japan)를 이용하여 측정하였다. ELS-Z로 측정 가능한 입자 크기는 0.002~8 μm 의 범위이기 때문에 DSVI30 실험에서 채취한 상징수를 20분간 5,000 g로 원심분리 후 얻어진 상징액에 포함된 슬러지 플록으로 표면의 제타전위를 측정하였다.

2.4.2. 소수성

활성슬러지 플록 표면의 소수성(Hydrophobicity)을 측정하기 위해서 MATH (Microbial Adhesion To Hydrocarbons) 방법을 이용하여 상대적인 소수성을(RH; Relative Hydrophobicity) 측정하였다.^{20,21)} 활성슬러지 30 mL을 2,500 rpm으로 2분간 원심분리한다. 상징액을 제거하고 0.9% 염화나트륨

(NaCl) 용액으로 세척 후 다시 2분간 2,500 rpm으로 원심분리한다. 이 과정을 2회 반복하여 활성슬러지에 남아있는 유기물을 완전히 제거한다. 상징액을 제거한 후에 pH 7.1인 Tris buffer로 재현탁한 뒤, 유기물이 제거된 활성슬러지를 50 mL 분별깔때기에 옮긴 후, Hexadecane 15 mL을 주입한다. 5분간 격렬히 혼합하여 에멀전(Emulsion)을 형성하게 한 후 안정화되기까지 30분간 기다린다. RH는 에멀전(Emulsion) 형성 전(MLSS2)과 후(MLSS1)의 MLSS를 측정하여 아래 식 (3)과 같이 계산하였다.

$$\text{Relative Hydrophobicity (\%)} = \left(1 - \frac{\text{MLSS}_1}{\text{MLSS}_2}\right) \times 100 \quad (3)$$

2.4.3. 입도분포

전기저항을 통해서 입자의 크기와 분포를 측정하는 방식인 Multisizer II (Beckman Coulter, USA)를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용된 aperture는 140 μm , 200 μm 와 560 μm 세 종류이며 각 aperture의 유효측정범위는 140 μm aperture가 2.8~84 μm , 200 μm aperture가 4~100 μm , 560 μm aperture가 11.2~336 μm 이다.

2.4.4. Soluble EPS

Soluble EPS는 활성슬러지 시료를 일정량 추출하여 3,500 rpm에서 20분간 원심분리 후에 상징액 내부에 남아있는 입자들을 제거하기 위해서 여과(0.45 μm , PVDF syringe filter) 후 단백질과 다당류를 정량한 후 합산하여 구하였다. 단백질 측정은 Modified Lowry법²²⁾으로 Protein Assay Kit (P5656, Sigma)를 표준물질로 사용하였다. 다당류 측정은 glucose를 표준물질로 Anthrone법²³⁾을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 여과저항 변화

Chitosan, 염화제이철, MPE50의 주입량에 따른 여과저항의 변화를 Fig. 2에 제시하였다. 첨가제를 주입하지 않은 슬러지의 여과저항과 비교하였을 때 연구에 사용된 첨가제 모두 여과저항을 감소시키는 효과를 보였으며, chitosan은 MPE50과 유사한 여과저항 감소효과를 나타내었다. 각 첨가제마다 여과저항의 최고 저감효율을 보이는 최적주입농도와 여과저항의 변화율은 chitosan 20 mg/g-MLSS에서 93% 감소, 염화제이철 70 mg/g-MLSS에서 85% 감소, MPE50 20 mg/g-MLSS에서 93% 감소로 나타났다. 첨가제의 주입에 따라 케이크 여과저항(R_c)과 파울링 여과저항(R_f) 모두 감소하였으며 케이크 여과저항의 감소율이 더 컸다. 세 가지 첨가제 모두 최적 주입량보다 많은 양이 주입된 경우 여과저항이 급격하게 다시 증가하는 양상을 보였다. 양이온계 응집제의 과다주입으로 미세입자와 탁질의 표면전하가 음에서 영을 거쳐 양으로 전환되어 반발력이 다시 증가하여 얻어진 결과로 해석

Fig. 2. Effect of additives on filtration resistance.

한다. 이러한 입자의 재안정화 효과는 chitosan 주입의 경우 가장 크게 나타났고 염화제이철 주입의 경우 과다주입의 부작용이 작았다.

여과저항 중 가장 큰 부분을 차지하는 케이크 여과저항 (R_c)의 변화를 좀 더 자세하게 살펴보기 위하여 케이크 비저항의 변화를 Fig. 3에 제시하였다. 전체 여과저항과 마찬가지로 케이크 비저항은 최적주입농도에서 가장 작고 최적주입농도를 초과하면 다시 증가하는 양상을 보였다. 케이크 비저항은 chitosan과 MPE50 주입의 경우 가장 낮았으며, 최적주입농도 역시 염화제이철 주입의 경우에 비해 현저하게 낮아 여과저항을 줄이고 처리량을 증가시키는 첨가제로서의 효과가 확인되었다.

Fig. 3. Effect of additives on specific cake resistance.

Table 1. Optimal concentration of flux enhancing additives

Additive	MLSS g/L	Dose mg/L	Dose mg/g-MLSS	Reference
MPE50	12	200	16.7	Yoon and Collins ¹⁴⁾
	9	500	55.6	Koseoglu et al. ¹⁷⁾
	3	60	20.0	This study
FeCl ₃	4	195	48.7	Zhang et al. ⁹⁾
	9	85	9.4	Koseoglu et al. ¹⁷⁾
	5	300	60.0	Song et al. ¹⁰⁾
	4.1	487	118.8	Wu et al. ⁷⁾
	3	210	70.0	This study
Chitosan	9	200	22.2	Koseoglu et al. ¹⁷⁾
	9.5	200	21.1	Iversen et al. ¹⁶⁾
	9.5	250	26.3	Iversen et al. ¹⁶⁾
	3	60	20.0	This study

본 연구에서 얻어진 각 첨가제의 최적주입농도 값을 문헌의 관련연구에서 보고된 값과 비교하여 Table 1에 정리하였다. 첨가제의 투입량은 고형물의 양에 비례하여 투입하는 것이 일반적이기 때문에 본 연구에서는 주입농도를 활성슬러지 MLSS g당으로 계산하여 투입하였다. 그러나 대부분의 관련연구에서는 투입량을 용액의 농도 기준으로 제시하였기 때문에 MLSS 정보를 활용하여 MLSS g당 농도로 환산하여 표현하였다. MLSS 값이 범위로 제시된 일부 연구결과는 MSSS의 평균값을 적용하였다. Chitosan의 경우 최적주입농도가 비교적 근접한 21.1~26.3 mg/g-MLSS 범위에 분포하는 것으로 나타났지만, MPE50과 염화제이철은 상당히 큰 편차를 보였다.

Fig. 4는 활성슬러지에 chitosan을 주입한 3회의 실험에서 케이크 비저항 값의 변화를 보여준다. 세 차례의 실험은 다른 시점에서 채취한 다른 활성슬러지를 이용하여 수행되었기 때문에 실험에 쓰인 슬러지의 성상이 모두 달랐다. Chitosan 주입 전의 초기 케이크 비저항 값을 보면 각 슬러지에 의한 막오염에 차이가 나는 것을 알 수 있다. Chitosan을 주입함에 따라 케이크 비저항이 감소하며 최적주입농도를 넘어서면 다시 증가하는 양상은 모두 유사하지만 케이크 비저항 값이 최소가 되는 최적주입농도는 달랐다. 정량적으로

Fig. 4. Effect of chitosan dosage on specific cake resistance of different activated sludge.

표현할 수는 없었지만 케이크 비저항 초기 값이 큰 경우 최적주입농도 이후의 증가가 가파른 V형 곡선을 보이고 초기 값이 작은 경우 완만한 U형의 곡선을 나타내었다. 이러한 결과는 첨가제의 최적주입농도가 고정된 값이 아니라 활성슬러지의 성상에 영향을 받는 것을 의미한다. 관련연구에서 나타난 최적주입농도의 편차도 실험에 사용된 활성슬러지의 물리적, 화학적, 생물학적 특성에 의해 다소 영향받은 것으로 판단된다.

3.2. 제타전위와 활성슬러지 플록 크기의 변화

각 첨가제 주입농도에 따른 슬러지 입자표면의 제타전위 측정결과를 Fig. 5에 제시하였다. 첨가제를 주입하지 않았을 때 미생물 플록은 음전하를 띠며 제타전위는 약 -24~-15 mV의 범위를 나타냈다. 양전하를 띠는 첨가제가 주입됨에 따라 슬러지 표면 전하는 중화되며 주입량 증가에 따라 증가하였다. Chitosan과 MPE50 주입의 경우 첨가제 질량당 양전하 공급이 많아 빠르게 증가했으나 염화제이철은 양이온 공급이 상대적으로 적어 완만하게 증가하였다. 제타전위는 결국 영에 이르러 전기적 반발력이 최소인 상태가 된다. 첨가제 주입에서 여과저항이 최소가 되는 최적주입농도(Chitosan 20 mg/g-MLSS, 염화제이철 70 mg/g-MLSS, MPE50 20 mg/g-MLSS)는 제타전위가 영인 주입량과 유사하며, 이는 관련

Fig. 5. Effect of additives on zeta potential of sludge.

연구의 보고와 일치한다.^{9,23)} 표면전하의 중화에 의한 불안정화 이외에도 입자와 첨가제의 가교현상 등의 복잡한 메커니즘에 의해 응집이 진행되므로 최적주입농도는 제타전위가 영인 경우와 다소 차이가 있다.

일반적으로 수중에 존재하는 대부분의 미생물 플록은 전기적으로 음성을 띠고 있다. 따라서 양전하를 띠는 첨가제가 주입되면 정전기적 인력에 의해 슬러지 플록 간에 부착하게 되며 슬러지 플록의 표면 전하는 음전하에서 정전기적 중립 상태로 바뀌게 된다. 각 첨가제의 최적 주입량까지는 정전기적 척력이 감소함에 따라 활성슬러지 플록 간의 응집이 증가하고 입자의 크기가 증가하게 된다. 그러나 첨가제가 적정 농도 이상의 과량이 주입되면 활성슬러지 플록 표면에 양전하를 띠고 있는 첨가제가 계속 부착되어 오히려

Fig. 6. Effect of additives on sludge floc size distribution.

려 활성슬러지 플록의 표면 전하를 중립으로부터 양전하로 전환시킨다. 그에 따라 활성슬러지 플록은 정전기적 척력에 의해 응집되었던 활성슬러지 플록이 해교하게 되고 입자 크기는 감소한다. 활성슬러지 플록의 크기는 여과저항과 직접적인 관련성을 가지는 것으로 알려져 있다. 활성슬러지 플록의 크기가 증가하면 막 표면에 형성되는 케이크 층을 구성하는 입자의 크기 또한 증가한다. 큰 입자로 구성된 케이크 층은 공극률이 높아지며 케이크 비저항이 감소하게 된다.^{3,4)}

활성슬러지 플록의 입도 분포의 변화는 제타전위의 변화가 플록의 크기에 미치는 영향을 직접적으로 보여 준다. 모든 첨가제가 최적 주입량에서 미세 입자의 비율이 줄어 들고 상대적으로 활성슬러지 플록의 크기가 커진 것을 알 수 있다(Fig. 6). 또한 최적 주입량에서 10 μm 이하의 입자 비율이 가장 낮았는데 플록 간의 응집 과정에서 미세 입자의 포집이 발생한 것을 알 수 있다. 문헌에 따르면 MF (Microfiltration)의 운전에서 막오염에 직접적인 관련이 있는 콜로이드나 미세 입자의 크기는 0.32~11.9 μm 라고 밝힌 바 있다.²⁴⁾ Wu 등은 monomeric coagulant (aluminium sulfate, ferric chloride)와 polymeric coagulant (polymeric aluminium chloride, polymeric ferric sulfate)의 비교 실험을 통해서 polymeric coagulant가 여과특성 향상에 더 큰 효과가 있다고 보고하였다.⁷⁾ 본 실험에서도 염화철(III)보다는 고분자 물질인 chitosan과 MPE50이 최적주입농도에서 40~100 μm 범위에 대부분의 입자들이 존재하는 것에 비하여 염화철의 경우 20~70 μm 범위에 머무르고 있다. 전하의 중화를 통하여 미세입자를 성장시키는 것은 가능하지만 일정 크기 이상의 입자로 성장시키기 위해서는 고분자 물질에 의한 가교작용이 동반되어야 더 효과적이라는 사실을 확인할 수 있다.

3.3. 첨가제 주입에 따른 소수성의 변화

각 첨가제 주입에 따른 슬러지 표면의 소수성 측정 결과는 Fig. 7에 나타났다. 각 첨가제의 주입농도가 높아짐에 따라 슬러지 표면의 상대적 소수성이 증가하는 모습이 관찰되었다. Meng 등은 다양한 MBR에서 채취한 활성슬러지를 분석한 연구를 통하여 플록의 소수성은 EPS 농도와 비례적인

Fig. 7. Effect of additives on hydrophobicity of sludge floc.

관계를 가지며 소수성이 증가할수록 여과저항이 증가하는 결과를 얻었다.²⁵⁾ 다양한 하수처리장의 슬러지를 대상으로 수행한 연구에서도 유사한 결과가 제시되었다.^{26,27)} 이상의 연구들의 결론은 EPS가 소수성이 높고 음의 제타전위를 띠기 때문에 EPS가 높은 활성슬러지는 소수성이 크고 낮은 제타전위를 갖게 된다는 것이다.

반면 본 연구에서는 동일한 슬러지를 대상으로 첨가제 투입을 통하여 제타 전위를 증가시켰다. 슬러지의 소수성과 제타전위가 동시에 증가하는 현상은 수중의 용해성 EPS가 플록에 포집되는 과정을 통하여 플록의 EPS 농도를 증가 시킴에 따라 발생한 것으로 추정된다. 또한 Goldberg 등은 *E. coli*에 chitosan을 투입하여 세포 표면의 소수성이 증가하는 사실을 밝혔다.²⁸⁾ 이 연구에서 chitosan의 농도를 증가시키면 세포 표면의 소수성은 증가하다가 일정 농도 이후에서는 다시 감소하는 양상을 보였다. 본 연구에서는 첨가제의 주입농도가 증가함에 따라 소수성의 증가율이 초기보다 완만해지거나 일정 수준을 유지하지만, 실험한 주입농도 범위에서 소수성의 감소는 나타나지 않았다.

3.4. 미세입자와 soluble EPS의 변화

미세 입자들의 변화를 보다 확실하게 관찰하기 위하여 활성슬러지를 30분간 침전시킨 후 상정액을 대상으로 입도분석과 탁도를 측정하였다. 또한 막오염, 특히 파울링 여과저항과 깊은 관계가 있는 것으로 알려진 soluble EPS의 농도도 측정하였다(Fig. 8). 활성슬러지의 상정액에 포함된 입자들은 침전과정에서 침전되지 않은 미세입자가 대부분으로 활성슬러지에 포함된 미세입자의 분포를 집중적으로 확인하는데 유용하다. 특히 상정수의 탁도는 입도분석기의 측정 한계보다 작은 입자들과 콜로이드 등의 막오염 유발물질의 농도를 종합적으로 반영할 수 있는 지표로 사용되었다.

상정수의 평균 입자 크기는 활성슬러지 플록의 입도 분포 결과와 동일하게 최적 주입량에서 최대로 증가하였다. 반면 탁도와 soluble EPS는 입자 크기와 반비례하는 경향을 보여 최적 주입량에서 최소로 나타났다. 이 결과는 첨가제의 주입에 따라 플록들이 응집하며 성장하는 과정에서 미세플록 뿐 아니라 soluble EPS도 함께 포집되어 bulk 용액으로부터 제거된다는 것을 시사한다. 또한 이 결과는 첨가제의 막오염 저감 효과가 케이크 저항의 감소뿐 아니라 파울링 저항의 감소도 발생시킨 실험결과를 뒷받침 하고 있다.

흥미로운 점은 염화제이철의 경우 최적주입농도에서 상정액 중 입자의 평균크기가 20 μm 정도까지 증가하여 다른 두 첨가제의 2~3배 가까이 컸다. 그러나 상정액의 탁도와 soluble EPS의 감소율은 다른 두 첨가제에 비하여 낮았다. 이 결과는 염화제이철은 미세 플록들을 성장시키지만 그 과정에서 다른 두 첨가제와 비교하면 미세입자와 soluble EPS를 효과적으로 포집하지 못한다는 점을 시사한다. 고분자성 물질이 가교작용을 통하여 플록들을 결합시키는 과정에서 보다 효과적으로 미세입자와 soluble EPS를 포집한 것으로 판단된다.

Fig. 8. Variation of soluble EPS, turbidity and mean particle size of the supernatant.

4. 결론

막오염 저감을 목적으로 chitosan, 염화제이철, MPE50 세 가지 물질을 첨가제로 사용하여 활성슬러지의 여과특성 향상 효과를 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 각 물질 투입에 따른 여과저항 저감효율을 전량여과 (Dead-end filtration) 방식의 회분여과실험을 통하여 평가하였다. Chitosan 20 mg/g-MLSS, 염화제이철 70 mg/g-MLSS, MPE50 20 mg/g-MLSS의 주입농도에서 여과저항과 케이크 비저항이 최소화 되었다. 세 첨가제 모두 최고주입농도 이상에서는 다시 여과저항이 증가하는 양상을 보였다. 여과저항의 감소는 케이크 여과저항의 감소가 컸지만 파울링 여과저

항의 감소도 함께 발생하였다.

2) 성상이 다른 세 가지 활성슬러지를 대상으로 chitosan을 주입한 결과 최적 주입농도는 10, 20, 30mg/g-MLSS으로 다르게 나타나 첨가제의 최적주입농도는 고정된 상수가 아니라 활성슬러지의 상태에 따라 달라지는 것으로 나타났다.

3) 최적주입농도에서 슬러지 플록의 제타전위는 0에 가까웠고 플록 사이즈는 가장 컸다. 이러한 변화는 표면전하의 중화에 따른 입자의 불안정화와 양이온의 과잉 주입에 의한 전하의 반전에 따른 재 안정화로 해석할 수 있다.

4) 첨가제를 주입하며 활성슬러지의 평균 입자 크기는 증가하는 동시에 미세 입자와 soluble EPS 농도는 감소하였으며, 최적 주입량을 넘어서며 그 추세는 반대로 바뀌었다. 활성슬러지 플록 간에 응집 과정에서 막오염의 주요 원인 물질인 미세 입자와 soluble EPS가 포집되어 bulk solution에서 제거된 결과로 판단된다. 이러한 효과는 염화제이철보다 고분자 형태인 chitosan과 MPE50에서 더 분명하게 관찰되었다.

사 사

이 논문은 2007년 정부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(기초연구지원 과제번호 D00-432) 이에 감사드립니다.

KSEE

참고문헌

1. Rosenberger S., Laabs C., Lesjean B., Gnirss R., Amy G., Jekel M. and Schrotter J.-C. "Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment," *Water Res.*, **40**(4), 710~720(2006).
2. Lesjean B., Rosenberger S., Laabs C., Jekel M., Gnirss R. and Amy G., "Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment," *Water Sci. Technol.*, **51**(6-7), 1~8(2005).
3. Zhang B., Yamamoto K., Ohgaki S. and Kamiko N., "Floc size distribution and bacterial activities in membrane separation activated sludge processes for small scale wastewater treatment/reclamation," *Water Sci. Technol.*, **35**(6), 37~44 (1997).
4. Wisniewski C. and Grasmick A., "Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling," *Colloids Surf.*, **138**, 403~411(1998).
5. Massé A., Spérandio M. and Cabassud C., "Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time," *Water Res.*, **40**(12), 2405~2415(2006).
6. Fang H. H. P., Shi X. and Zhang T., "Effect of activated

- carbon on fouling of activated sludge filtration,” *Desalination*, **189**(1-3), 193~199(2006).
7. Wu J., Chen F., Huang X., Geng W. and Wen X., “Using inorganic coagulants to control membrane fouling in a submerged membrane bioreactor,” *Desalination*, **197**(1-3), 124~136(2006).
 8. Fan F., Zhou H. and Husain H., “Use of chemical coagulants to control fouling potential for wastewater membrane bioreactor processes,” *Water Environ. Res.*, **79**(9), 952~957(2007).
 9. Zhang H.-F., Sun B.-S., Zhao X.-H., and Gao Z.-H., “Effect of ferric chloride on fouling in membrane bioreactor,” *Sep. Purific. Technol.*, **63**(2), 341~347(2008).
 10. Song K.-G., Kim Y. and Ahn K.-H., “Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor” *Desalination*, **221**(1-3), 467~474(2008).
 11. Kawamura S., “Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment,” *J. Am. Water Works Assoc.*, **83**(10), 88~91(1991).
 12. Divakaran R. and Sivasankara Pillai V. N., “Flocculation of kaolinite suspension in water by chitosan,” *Water Res.*, **35**(16), 3904~3908(2001).
 13. Le Roux I., Krieg H. M., Yeates C. A. and Breytenbach J. C., “Use of chitosan as an antifouling agent in a membrane bioreactor,” *J. Membr. Sci.*, **248**(1-2), 127~136(2005).
 14. Yoon S.-H. and Collins J. H., “A novel flux enhancing method for membrane bioreactor (MBR) process using polymer” *Desalination*, **191**(1-3), 52~61(2006).
 15. Yoon S. H., Collins J. H., Musale D., Sundararajan S., Tsai S. P., Hallsby G. A., Kong J. F., Koppes J. and Cachia P., “Effect of flux enhancing polymer on the characteristics of sludge in membrane bioreactor process” *Water Sci. Technol.*, **51**(6-7), 151~157(2005).
 16. Iversen V., Mohaupt J., Drews A., Lesjean B. and Kraume M., “Side effects of flux enhancing chemicals in membrane bioreactors (MBRs) : study on their biological toxicity and their residual fouling propensity” *Water Sci. Technol.*, **57**(1), 117~123(2008).
 17. Koseoglu H., Yigit N. O., Iversen V., Drews A., Kitis M., Lesjean B. and Kraume M., “Effect of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquor,” *J. Membr. Sci.*, **320**, 57~64(2008).
 18. Hwang B.-K., Lee W.-N., Park P.-K., Lee C.-H. and Chang I.-S., “Effect of membrane fouling reducer on cake structure and membrane permeability in membrane bioreactor” *J. Membr. Sci.*, **288**(1-2), 149~156(2007).
 19. Eusebio, R. C., Kim, H. G., Chung, T. H. and Kim, H. S., “Enhancing filterability of flat-sheet membrane by addition of cationic polymer for sludge thickening system,” *Desalination and Water Treatment*, **17**, 10~18(2010).
 20. Rosenberg, M., Gutnick D. and Rosenberg E., “Adherence of bacteria to hydrocarbons: a simple method for measuring cell-surface hydrophobicity,” *FEMS Microbiol. Lett.*, **9**(1), 29~33(1980).
 21. Chang I. S. and Lee C. H., “Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system-The effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling,” *Desalination*, **120**, 221~223(1998).
 22. Raunkjær K., T. Hvitved-Jacobsen and P. H. Nielsen, “Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater,” *Water Res.*, **28**, 251~262(1994).
 23. Gaudy A. F., “Colorimetric determination of protein and carbohydrate,” *Ind. Wat. Wastes*, **7**, 17~22(1962).
 24. Kwon D. Y., Vigneswaran S., Fane A. G. and Ben Aim R., “Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration,” *Sep. Purific. Technol.*, **19**, 169~181(2000).
 25. Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Zhang, S., Li, Y. and Zhang, X., “Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors,” *Sep. Purific. Technol.*, **51**(1), 95~103(2006).
 26. Jin, B., Willen, B.-M. and Lant, P., “A Comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge,” *Chem. Eng. J.*, **95**, 221~234(2003).
 27. Mikkelsen, L. H. and Keiding, K., “Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering,” *Water Res.*, **36**, 2451~2462(2002).
 28. Goldberg, S., Doyle, R. J. and Rogenberg, M., “mechanism of enhancement of microbial cell hydrophobicity by cation polymers,” *J. Bacteriol.*, **172**(10), 5650~5654(1990).