



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](#)

碩士學位論文

분리막 공정을 이용한
축산분뇨 처리장 방류수의 고도처리

濟州大學校 大學院

에너지化學工學 專攻

金 珠 慧

2012年 8月

분리막 공정을 이용한
축산분뇨 처리장 방류수의 고도처리

指導教授 李 皓 遠

金 珠 慧

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2012年 8月

左銀珍의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 현 영 진 (印)

委 員 목 영 선 (印)

委 員 이 호 원 (印)

濟州大學校 大學院

2012年 8月

Advanced Treatment of Effluent from Livestock Night Soil Treatment Facility Using Membrane Separation Process

Joo-Hye Kim

(Supervised by professor Ho-Won Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for
the degree of Master of Engineering

2012. 8.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis director, Ho Won Lee, Prof. of Energy & Chemical Engineering

.....
.....
.....

.....
Date

Major of Energy & Chemical Engineering
FACULTY OF APPLIED ENERGY SYSTEM
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

Summary

This study is to develop the process suitable for the advanced treatment of the effluent from the livestock night soil treatment facility (biogas plant). To make advanced treatment of the liquid fertilizer, the effluent of a biogas plant, NF(nanofiltration)/RO(reverse osmosis) process was used. And three different pretreatments, MF(microfiltration), and MBR(membrane bioreactor) without and with biomedica, were tested.

The T-N and NH₃-N concentration of the liquid fertilizer were 3,870 mg/L and 3,540 mg/L respectively, it was found that almost the whole nitrogen of the liquid fertilizer was composed of ammoniacal nitrogen.

There was no difference observed in the removal of COD, T-N, T-P and NH₃-N irrespective of the dosages of biomedica. But TMP(transmembrane pressure) of MBR with biomedica increased slowly during the operation time, while that of MBR without biomedica increased rapidly at the initial time.

The removal of COD, T-N, T-P and NH₃-N were 71.6%, 25.0%, 58.3% and 18.0% by MF, and 58.7%, 30.9%, 66.7% and 28.1% by MBR, respectively. In the removal of the nutrient, MBR process was more effective than MF.

When the liquid fertilizer was pretreated by MBR with biomedica, the removal of COD, T-N, T-P and NH₃-N were 99.8%, 86.5%, 99.8% and 86.3% by NF, and 99.9%, 86.8%, 99.8% and 86.5% by RO, respectively.

Compared with the effluent quality standards of the livestock night soil treatment facility, the water quality treated by MBR and NF/RO process met the standard for COD and T-P, but exceeded the permitted standard for T-N. In order to meet the effluent quality standard for T-N, it is necessary to change the MBR operation cycle for the enhancement of T-N removal.

목 차

SUMMARY	i
목 차	ii
LIST OF TABLES	v
LIST OF FIGURES	vi
I. 서론	1
II. 이론적 배경	3
1. 축산분뇨 처리공정	3
2. 막분리 공정	5
1) 막분리법	5
(1) 역삼투 (Reverse Osmosis, RO)	6
(2) 나노여과 (Nanofiltration, NF)	6
(3) 한외여과 (Ultrafiltration, UF)	7
(4) 정밀여과 (Microfiltration, MF)	7
2) 막모듈 (membrane module)	7
(1) 관형 모듈 (tubular type module)	8
(2) 모세관형 모듈 (capillary type module)	9
(3) 중공사형 모듈 (hollow fiber type module)	10
(4) 판틀형 모듈 (plate and frame type module)	10
(5) 나선형 모듈 (spiral wound type module)	11

3) 막오염 및 제어	12
(1) 막오염	12
(2) 막오염 제어	13
3. 막생물반응기	16
1) 개요	16
2) 막오염 제어	18
Ⅲ. 실험장치 및 방법	19
1. 실험장치	19
2. 분석방법	23
1) SDI 테스트	23
2) 막여과저항	23
3) 화학적 산소요구량(COD)	24
4) 영양염류	25
5) 활성슬러지	25
6) 용존 산소(DO)	26
Ⅳ. 결과 및 고찰	27
1. MF와 NF/RO 혼성공정의 여과성능 및 처리효율	27
1) 투과선속(permeate flux)	27
2) SDI	33
3) 처리효율	33
4) 처리수 수질 비교	34
2. MBR과 NF/RO 혼성공정의 여과성능 및 처리효율	41
1) MBR과 NF/RO의 여과성능	41

2) 처리효율	47
3) 처리수 수질 비교	48
V. 결 론	61
참고문헌	63

LIST OF TABLES

Table 1. Livestock Night Soil treatment Techniques.....	3
Table 2. Water quality Standards of effluent of Livestock night soil treatment facility	4
Table 3. Comparison of membrane modules	8
Table 4. Approximate dimensions of the tube type membrane	10
Table 5. Operating mode of MBR	22
Table 6. Characteristics of membranes	22
Table 7. Permeate concentrations and removal efficiencies by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.	39
Table 8. Concentrations and removal efficiencies by 1 μ m cartridge filter, MBR, NF, and RO process.	58

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Separation of material by membrane separation processes.···	5
Fig. 2. Schematic diagram of osmosis, osmotic equilibrium and reverse osmosis.	6
Fig. 3. Photographs of tubular module.	9
Fig. 4. Schematic diagram of capillary module.	9
Fig. 5. Schematic diagram of capillary/hollow fiber modules.	10
Fig. 6. Plate and frame type module: (a) flow path, (b) set of plate. ·	11
Fig. 7. Schematic diagram of spiral wound module.	12
Fig. 8. Configurations of membrane bioreactor.	17
Fig. 9. Schematic diagram of hybrid process of MF and NF/RO.	21
Fig. 10. Schematic diagram of hybrid process of MBR and NF/RO.	21
Fig. 11. Permeate flux of MF membrane as a function of transmembrane pressure.	29
Fig. 12. Permeate flux of NF membrane as a function of transmembrane pressure.	30
Fig. 13. Permeate flux of RO membrane as a function of transmembrane pressure.	31
Fig. 14. Pure water flux of MF, NF, and RO membrane as a function of transmembrane pressure by pure water.	32
Fig. 15. Concentrations and removal efficiencies of COD by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.	35
Fig. 16. Concentrations and removal efficiencies of T-N by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.	36
Fig. 17. Concentrations and removal efficiencies of T-P by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.	37
Fig. 18. Concentrations and removal efficiencies of NH ₃ -N by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.	38

Fig. 19. Photograph of filtrate and permeate by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.	40
Fig. 20. Variations of TMP and permeate flux during MBR operation. ·	42
Fig. 21. Mechanosm of cake layer elimination by biomedica in MBR.	43
Fig. 22. Resistances in MBR.	44
Fig. 23. Permeate flux of NF membrane as a function of transmembrane pressure.	45
Fig. 24. Permeate flux of RO membrane as a function of transmembrane pressure.	46
Fig. 25. Concentrations and removal efficiencies of COD by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.	50
Fig. 26. Concentrations and removal efficiencies of COD by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.	51
Fig. 27. Concentrations and removal efficiencies of T-N by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.	52
Fig. 28. Concentrations and removal efficiencies of T-N by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.	53
Fig. 29. Concentrations and removal efficiencies of T-P by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.	54
Fig. 30. Concentrations and removal efficiencies of T-P by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.	55
Fig. 31. Concentrations and removal efficiencies of NH ₃ -N by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.	56
Fig. 32. Concentrations and removal efficiencies of NH ₃ -N by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.	57
Fig. 33. Photograph of filtrate and permeate by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.	59
Fig. 34. Photograph of filtrate and permeate by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.	60

I. 서론

급격한 경제 발달로 인한 생활수준의 향상과 더불어 축산물 소비가 급증하게 되었으며, 이로 인해 축산업의 규모도 대규모로 발전함에 따라 축산폐수의 양 또한 급증하게 되었다[1]. 축산폐수를 자연에 방치할 경우 수질오염, 악취발생 및 위생악화 등 심각한 환경문제를 일으킬 수 있으며[2], 과거 화학비료 사용이 일반화되기 전까지 대부분의 농촌에서 작물의 영양원 또는 토양 개량제로 활용되었다. 그러나 가축 사육두수가 증가되어 가축분뇨는 지역에 따라서는 농경지면적 대비 한계 부하량을 초과하고 있다[3].

특히, 제주도의 경우 수자원은 거의 지하수에 의존하고 있으며, 생활수준의 향상과 관광 개발 및 생수 시판에 따른 물 수요 증가로 인해 많은 지하수 개발이 이루어짐에 따라 수자원 부족 현상과 지하수 오염 문제가 야기되고 있다. 이러한 수자원 부족현상에 적극적으로 대처함과 동시에 심각한 수질오염문제를 효과적으로 대처하기 위해서는 축산폐수를 순환 고도처리하여 이를 재이용하는 기술의 도입이 절실히 요구된다. 특히 막대한 투자비를 들여 건설하는 축산분뇨처리장이 단순히 축산분뇨의 위생적 처리기능으로 그칠 것이 아니라, 한정된 수자원의 재생 및 재이용 기능을 갖는 생산시설로서의 역할을 하는 것이 바람직하다고 생각된다[4].

현재 제주도에서 배출되는 수질오염물질 중 약 79%가 생활하수, 18%가 축산폐수인 것으로 파악되고 있다[5]. 제주지역 가축분뇨 발생량의 약 70%를 자원화(퇴비, 액비)로 이용하고 있으나, 이용하는 농가의 감소와 숙성이 덜된 액비를 농경지에 살포할 경우 악취로 인해 지역주민의 민원발생과 제주의 청정성에 의구심이 나타나고 있다[6]. 그리고 2012년부터 가축분뇨의 해양투기가 전면 중단됨에 따라 가축분뇨 발생량은 급격히 증가할 것으로 생각된다. 또한 저탄소 녹색성장을 위해서는 기존의 재래식 폐수처리에서 축산분뇨처리와 신재생에너지를 동시에 얻을 수 있는 공정 개발이 절실히 요구되고 있다.

2010년 10월부터 제주도는 양돈분뇨를 이용해 전력과 액비를 생산하는 바이오 가스 플랜트를 가동하고 있다. 양돈분뇨 바이오 플랜트는 분뇨 발효시 발생하는

메탄가스를 전기에너지로 전환하는 방법으로서, 하루 50톤의 양돈분뇨를 처리하는 과정에서 나오는 바이오가스로 100kW의 전기를 생산하고 있다. 현재 바이오 가스 플랜트에서 50톤의 양돈분뇨를 처리할 때 최종적으로 생산되는 액비의 양은 투입량의 90%인 45톤 정도인데, 현재 바이오 가스 플랜트의 운전에서 있어서 가장 큰 문제는 액비의 수요처가 많지 않다는 것이다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 양돈분뇨처리수의 고도처리가 이루어져야 한다.

압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정 중 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정은 일반적으로 1 MPa 이상의 조작 압력하에서 10 Å 내외의 세공크기를 갖는 반투막을 사용하여 수중의 염 등 주로 저분자 물질을 분리하는 방식이다[7]. 나노여과(nanofiltration, NF) 공정은 역삼투와 한외여과의 처리범위의 중간범위인 분자량이 수백에서 수천인 물질을 처리하는 공정으로서 분리기구는 역삼투와 같다. 한외여과(ultrafiltration, UF) 공정은 분자량이 큰 입자가 상대적으로 삼투압이 낮고, 따라서 삼투압 이상의 압력을 가하는데 고압을 요하지 않기 때문이다. 역삼투법의 분리조작은 막과 용존 염과의 상관성에 의해 주로 지배되는 반면, 한외여과법은 용질 및 세공의 크기에 의해 거의 지배된다. 정밀여과(microfiltration, MF) 공정은 주로 수중의 무기 콜로이드 입자들의 제거를 통하여 많은 수의 미생물 제거가 가능하지만, 한외여과에 비해서는 낮은 제거율을 보인다.

고농도 유기성 폐수를 처리하기 위하여 저분자 물질 처리를 위한 한외여과 또는 정밀여과의 흡착 또는 이온교환 공정을 거친 후, 나노여과나 역삼투공정을 이용하여 고도처리 하는 것이 바람직하다고 사료된다.

따라서, 본 연구에서는 축산분뇨 처리장의 바이오 가스 플랜트 방류수를 저비용으로 고도처리하는 공정을 개발하고자 한다. 바이오 가스 플랜트의 방류수(액비)를 정밀여과(microfiltration)로 전처리한 후, 나노여과(nanofiltration) 또는 역삼투(reverse osmosis) 공정으로 처리하는 공정과 바이오 가스 플랜트의 방류수(액비)를 MBR(membrane bioreactor)로 전처리한 후, 나노여과(nanofiltration) 또는 역삼투(reverse osmosis) 공정으로 처리하는 공정으로 방류수를 고도처리하여 처리 효율이 높은 공정을 도출하고자 한다.

II. 이론적 배경

1. 축산분뇨 처리공정

축산분뇨의 처리방법으로는 정화처리방법과 자원화방법으로 크게 나눌 수 있다. 축산분뇨 중에서 가장 문제가 되고 있는 양돈분뇨는 크게 분과 뇨의 분리여부에 따라 처리방법을 나눌 수 있다. Table 1과 같이 분과 뇨를 혼합하여 처리하는 방법과 분과 뇨 각각의 단독처리방법으로 나눌 수 있다.

Table 1. Livestock Night Soil treatment Techniques[8]

	Form of separation	Treatment techniques
Night soil	Urine	Activated sludge, Oxidation ditch, Trickling filter process
	Fecea	Incineration, Drying
	Feces and urine	Liquid fertilizer, Composting

돈사형태에 따라 분과 뇨가 분리되는 구조이면 뇨는 정화처리 또는 액비화 과정을 거쳐서 처리하고 분은 퇴비화 방법 등으로 처리한 후 액비와 퇴비를 농지에 환원하여 재이용하는 방법으로 처리한다. 양돈폐수 중에서 가장 문제가 되는 분뇨혼합 형태인 슬러리돈사 양돈폐수는 액비화 과정을 거쳐서 재이용하는 방법과, 전처리 고액분리 과정 후 정화처리시설에 의해 처리한 후 방류하는 방법으로 처리하며, 슬러리돈사 양돈폐수의 고형물은 퇴비화 과정을 병행하여 처리하고 있다. 돈사내부에 톱밥 등의 수분조절제를 깔고 처리하는 톱밥돈사는 일정기간 후 분과 뇨와 섞인 톱밥을 퇴비화시켜 처리한다[9].

축산분뇨는 가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률 시행규칙에 적용을 받고 있

다. 정화처리시설의 방류기준은 공공처리시설과 개인 및 법인이 운영하는 처리시설 방류기준으로 나눌 수 있다. Table 2는 축산분뇨 공공처리시설 및 축산분뇨처리업자가 설치한 정화시설의 방류수 수질기준을 나타낸 것이다.

Table 2. Water Quality Standards of effluent from livestock night soil treatment facility[10]

Item	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)	Count of coliform group (cfu/ml)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
Concentration	≤ 30	≤ 50	≤ 30	≤ 3,000	≤ 60	≤ 8

2. 막분리 공정

막(membrane)이란 두 개의 삼차원 균일상을 분리시키고 있는 상(phase)으로 상의 물리화학적 성질에 의해 물질 및 에너지의 교환속도가 좌우 되는 제 3의 상이다. 모든 이동현상의 저항이 총 집중되어 있는 상을 말하며, 그 저항은 물질에 따라 선택적으로 다르다. 따라서, 물질에 따라 막을 통한 이동속도가 다르며, 이로 인해 물질의 분리가 일어난다[11].

1) 막분리법

막을 이용한 분리공정 중 압력차를 추진력(driving force)으로 하는 분리기법은 다공성 막의 세공 크기(pore size)에 따라 역삼투, 나노여과, 한외여과 및 정밀여과로 분류된다. Fig. 1은 압력차를 추진력으로 하는 막분리법의 분리대상 물질을 나타낸 것이다.

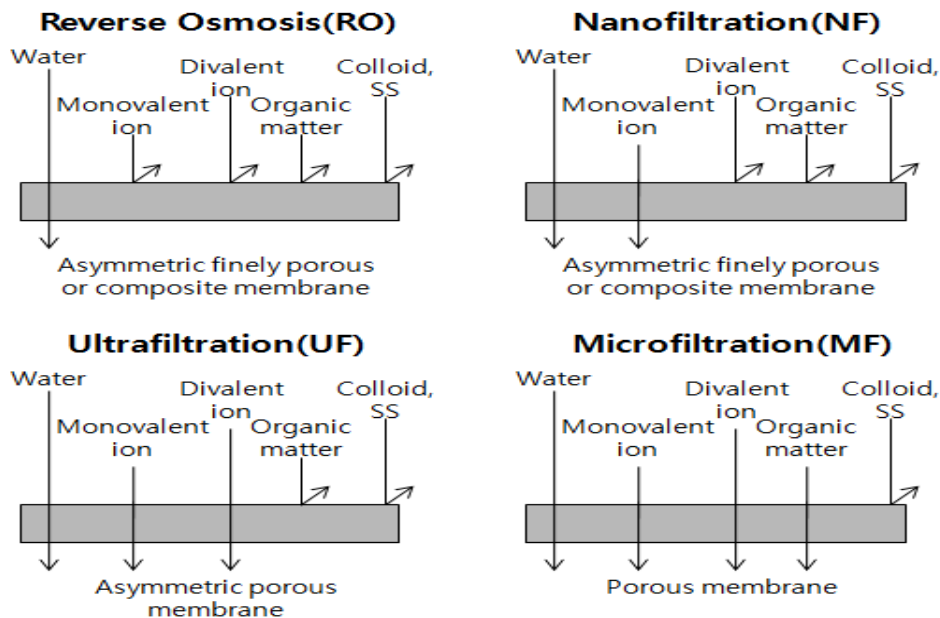


Fig. 1. Separation of material by membrane separation processes[12].

(1) 역삼투 (reverse osmosis, RO)

역삼투 공정은 일반적으로 1 MPa 이상의 조작 압력하에서 10 Å 내외의 세공 크기를 갖는 반투막을 사용하여 수중의 염 등 주로 저분자 물질을 분리하는 방식이다. 삼투현상이란 선택성을 갖고 있는 반투막을 통하여 용매가 용질 농도가 높은 쪽으로 이동하는 것을 말한다. 반투막을 통한 용매 이동의 추진력(driving force)은 염의 농도차에 의한 화학포텐셜이며, 평형에 도달하여 반투막 양쪽의 화학포텐셜이 같아지게 되면 용매의 이동은 정지하게 되며 수두차 만큼의 삼투압차가 발생한다. 이 때 용액쪽에 삼투압보다 큰 외압을 가하게 되면 용매의 흐름 방향은 반대가 되어 용액중의 물이 빠져나오고 용액의 농도는 더욱 높아지게 되는데 이러한 현상을 역삼투(reverse osmosis, RO)라고 부른다. Fig. 2는 삼투, 삼투평형 및 역삼투의 개념도를 나타낸 것이다.

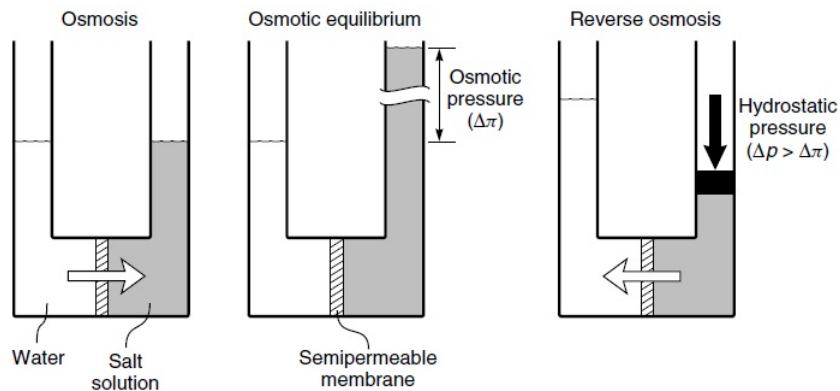


Fig. 2. Schematic diagram of osmosis, osmotic equilibrium, and reverse osmosis [13].

(2) 나노여과 (nanofiltration, NF)

나노여과 공정은 150~1,000 Dalton 사이의 세공크기(pore size)를 갖는 나노여과막을 사용하는 공정으로서, 주로 저분자 유기물을 제거하거나 수백에서 수천 Dalton의 분자량을 갖는 무기염 등을 제거하는데 사용되고 있다[14]. 현재 수처리 분야에서의 나노여과 공정은 연수화 공정에 많이 사용되고 있으며, 1가 이온

을 중심으로 하는 전기전도도의 제거에는 큰 효율을 나타내지 못하는 것이 보통이다. 그러나, 2가 이상 음이온의 제거에는 상대적으로 높은 효율을 나타내는데, 특히 황산이온과 같은 2가 음이온의 경우에는 나노여과막에 의하여 거의 70~90%이상의 배제율을 나타낸다[15].

(3) 한외여과 (ultrafiltration, UF)

한외여과는 나노여과와 유사한 분리조작법으로 압력차를 추진력으로 사용한다. 한외여과에서 사용되는 압력차는 대기 0.1~0.4 MPa 범위인데, 이는 분자량이 큰 입자가 상대적으로 삼투압이 낮고, 따라서 삼투압 이상의 압력을 가하는데 고압을 요하지 않기 때문이다. 역삼투법의 분리조작은 막과 용존 염과의 상관성에 의해 주로 지배되는 반면, 한외여과법은 용질 및 세공의 크기에 의해 거의 지배된다. 즉 한외여과는 미세공 입구에서 입체장애(steric hindrance)와 세공 내에서 용질과 세공벽 간의 마찰저항에 의해 분리효과가 나타난다.

(4) 정밀여과 (microfiltration, MF)

정밀여과방식은 수중에서 0.1~1 μm 입자 크기의 물질 제거에 주로 사용되며, 탁도 유발물질 및 병원성 미생물과 같은 오염물질을 제거할 수 있다. 정밀여과는 조업 압력이 낮아 경제성의 매우 높고 탁도를 0.1 NTU 이하로 낮출 수 있는 여과방식이다[16].

세공이 막 총면적의 80%정도를 차지하는 것이 적합하며, 정밀여과용 분리막의 소재로는 셀룰로오스(cellulose) 계통이나 나일론, PVC 및 PTEE(poly tetra fluoro ethylene)등 여러 고분자 물질이 적합하다. 정밀여과는 주로 수중의 무기 콜로이드 입자들의 제거를 통하여 많은 수의 미생물 제거가 가능하지만, 한외여과에 비해서는 낮은 제거율을 보인다[17].

2) 막 모듈 (membrane module)

일반적으로 분리막은 튜브형(tubular type)과 평판형(flat sheet type)으로 구분되며, 튜브형 분리막을 사용한 막모듈에는 관형(tubular type), 모세관형(capillary type), 중공사형(hollow fiber type) 막모듈이 있고, 평판형 분리막을 사용한 막모듈에는 판틀형(plate and frame type) 막모듈과 나선형(spiral wound type) 막모듈이 있다. 다섯 종류의 막모듈을 비교한 결과를 Table 3에 나타내었다[12].

Table 3. Comparison of membrane modules[18]

Item for comparison	Tubular type	Plate and frame type	Spiral wound type	Capillary type	Hollow fiber type
Packing density	Low	----->			Very high
Investment cost	High	----->			Low
Fouling tendency	Low	----->			Very high
Cleaning	Good	----->			Poor
Operation cost	High	----->			Low
Membrane replacement	Yes/No	Yes	No	No	No

(1) 관형 모듈 (tubular type module)

관형 막모듈은 다공성 지지판의 외면 또는 내면에 막을 설치한 후 파이프내에 관 형태의 막을 장착한 구조를 가지며, 회수율을 높이기 위하여 몇 개의 모듈을 직렬로 연결하여 운전하는 것이 일반적이다. 관의 직경이 10mm정도로 크기때문에 공급수가 흐를 수 있는 유로가 넓고 과도한 압력 손실이 없는 상태에서 난류를 촉진하므로 막 오염이 적고 세정이 용이한 장점이 있다. 그러나 이 모듈은 관 내부로 상대적으로 많은 유량이 흐르므로 에너지 비용이 많이 소요되고 단위 부피당 막면적이 작기 때문에 투자비가 많이 드는 단점이 있으며, 주로 수처리보다는 낙농업 등의 식품산업에 사용되고 있다[19]. Fig. 3과 같은 형태의 모듈을 관형 모듈이라 한다.



Fig. 3. Photographs of tubular module[13].

(2) 모세관형 모듈 (capillary type module)

모세관형 막모듈은 지지체가 없이 모세관 형태로 제조된 막을 다발로서 외통 속에 충전시킨 것으로 통관형 열교환기(shell and tube heat exchanger)와 유사한 모양을 하고 있다. 충전된 모세관 다발의 양끝은 Fig. 4와 같이 에폭시, 우레탄 또는 실리콘 수지로 외통에 potting된다. 이 막모듈은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 운전 방식에 따라 '내부 도입형(tube-side feed)'과 '외부 도입형(shell-side feed)'으로 구분된다. 내부 도입형의 경우는 모세관의 내면에 능동층을 형성시킨 막이 사용되며, 외부 도입형의 경우는 외면에 능동층을 형성시킨 막이 사용된다. 모듈 단위부피당의 충전 막면적은 $600\sim 1,200\text{m}^2/\text{m}^3$ 정도이다[9].

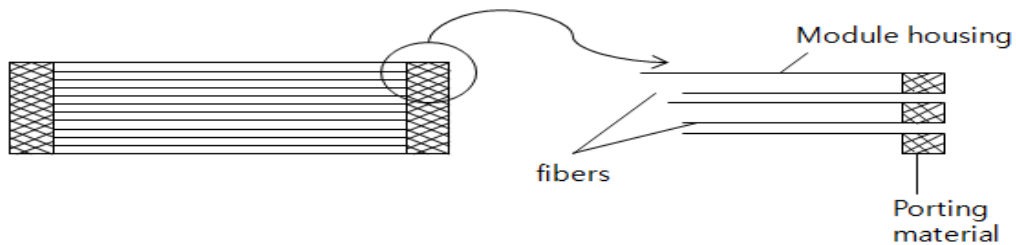


Fig. 4. Schematic diagram of capillary module[18].

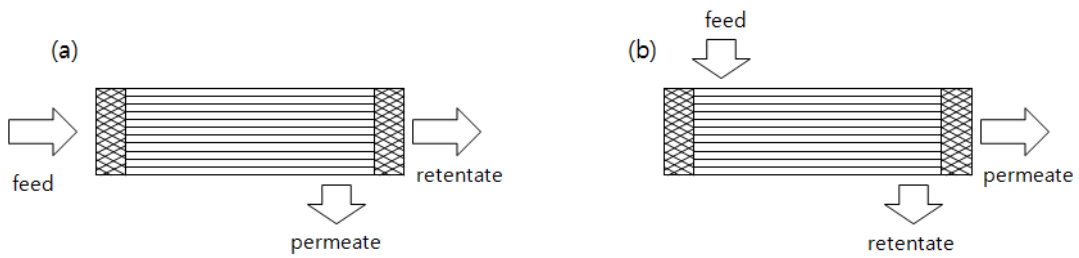


Fig. 5. Schematic diagram of capillary/hollow fiber modules[18].

(3) 중공사형 모듈 (hollow fiber type module)

중공사형 막모듈은 모세관형과 그 형태가 유사하며, 단지 모세관막 대신 직경이 작은 중공사막이 사용된다는 점만이 다르다. 분리막을 통과한 투과수는 중공사형 내부로 들어와 잠수관을 통해 외부로 빠져 나간다. 중공사형 모듈은 높은 충전 밀도로 인해 단위 부피당 표면적이 가장 넓다는 장점이 있으나 다른 모듈에 비해 고농도의 현탁 물질에 의해 오염되기 쉽기 때문에 수처리 분해에 적용할 경우 원수 중에 함유되어 있는 부유물을 제거해 주는 전처리 과정이 복잡하게 되는 단점이 있다. Table 4에 3가지 종류 튜브형 막모듈의 직경과 충전 막면적을 비교하여 나타내었다.

Table 4. Approximate dimensions of the tube type membrane[18]

Configuration	Diameter(mm)	Typical packed surface area per volume (m^2/m^3)
Tubular	> 10.0	360(at tube diameter 10mm)
Capillary	0.5-10.0	3,600(at tube diameter 1mm)
Hollow fiber	< 0.5	36,000(at tube diameter 0.1mm)

(4) 판틀형 모듈 (plate frame type module)

판틀형 막모듈은 평판막을 사용하는 막모듈로서 그 모식도는 Fig. 6과 같다. 지

지판 양면에 sheet 형태의 막을 부착하여 spacer와 교대로 쌓아 놓은 것으로, 비교적 간단한 구조로 되어 있어 유지 보수가 용이하다. 그러나 단위 부피당 막 면적이 작기 때문에 모듈 비용이 많이 드는 단점이 있으며, 소규모 음용수 제조용이나 막 오염이 예상되는 폐수 등의 처리에 주로 사용되고 있다.

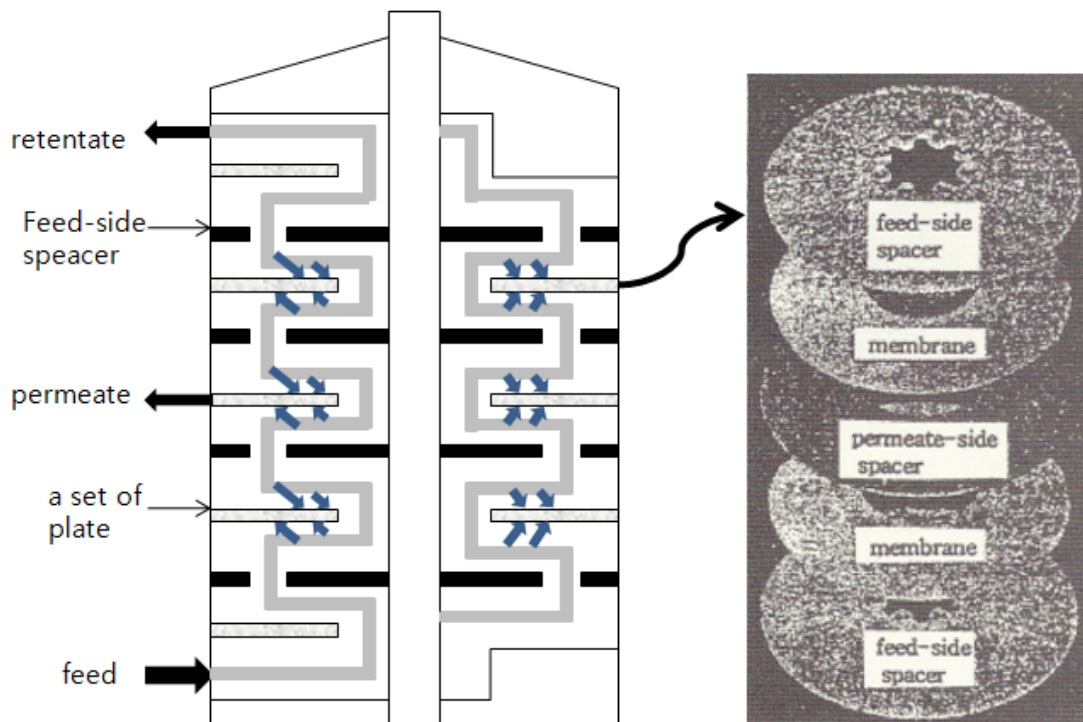


Fig. 6. Plate and frame type module: (a) flow path, (b) set of plate [20].

(5) 나권형 모듈 (spiral wound type module)

나권형 모듈은 평막을 말아 놓은 모양으로 막과 막 사이에는 막을 지지해 주는 지지층이 있으며, 이 지지층으로 원수가 투과되어 처리수가 나온다. 막의 층진 밀도는 높지만 막의 간격이 작기 때문에 현탁 입자를 함유한 원수를 직접 흐르게 하기는 어려우므로 부유물질 제거 등의 전처리가 필요하다. 먼저 한 장의 평판막 양쪽 면에 각각 스페이서를 위치시키고, 이를 투과액 유출관에 롤(roll) 형태로 감아서 외통 속에 삽입시켜 나권형 막모듈을 완성한다. Fig. 7은 나권형 막모듈의 모식도이다.

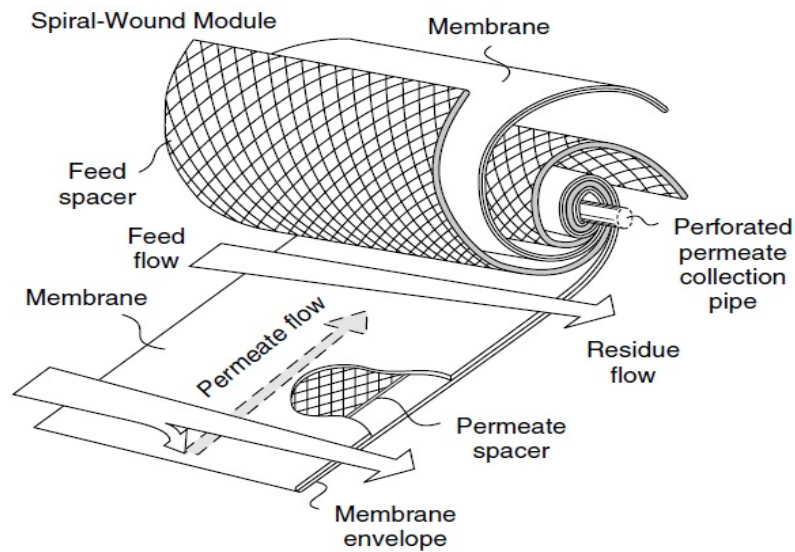


Fig. 7. Schematic diagram of spiral wound module[13].

3) 막오염 및 제어

(1) 막오염

분리막을 이용한 막분리 시스템을 실용화하는데 있어서 최대의 문제점은 용액 중의 현탁물질 또는 흡착물질 등이 막에 침적되어 미세공을 차단시키거나 유로를 밀폐시켜 버리는 막오염 현상이 일어난다는 점이다.

나노여과 및 역삼투와 같이 압력차를 추진력으로 하는 막분리 공정에서 농도 분극 층과 막오염이 형성되었을 때 투과선속 (permeate flux), J_v 는 일반적으로 다음 관계식과 같이 표현된다[18].

$$\begin{aligned}
 J_v &= \frac{\Delta P}{\mu R_{tot}} & (1) \\
 &= \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{cp} + R_f)} \\
 &= \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{cp} + R_p + R_a + R_c + R_s + R_g)}
 \end{aligned}$$

여기서, ΔP : 막 양단의 압력차

- μ : 용액의 점도
- R_{tot} : 총 여과저항
- R_m : 막자체의 순수 저항
- R_{cp} : 농도분극 저항
- R_p : 세공 막힘(pore plugging)에 의한 저항
- R_a : 흡착 층에 의한 저항
- R_c : cake 층에 의한 저항
- R_s : scale층에 의한 저항
- R_g : gel층에 의한 저항

이러한 막오염을 유발하는 오염원은 Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Silica 등의 무기물, 단백질, 지방, 박테리아, 바이러스, 페놀, 농약 등의 유기물과 콜로이드성 고형물을 들 수 있으며, 이러한 오염원에 의해 야기되는 Fouling 현상은 분리막을 이용한 수처리 공정에 있어서 다음과 같은 문제점을 야기 시키는 것으로 알려져 있다[21].

- ① 막 표면에 용질에 의한 cake 층, gel 층, scale 층 등이 형성되어 수력학적 저항이 증가된다.
- ② 막의 미세공을 차단시키게 되므로 막 고유의 용질 배제 성능이 저하된다.
- ③ 장시간에 걸쳐 서서히 진행되므로 안정된 조업조건을 설정을 어렵게 한다.
- ④ 분리대상 물질과 막과의 상호 작용으로 막 재질의 조성을 변화시킬 가능성이 있다.

분리막을 이용한 수처리 공정에 있어서 이와 같은 막오염 현상이 발생할 경우 막 투과량은 순수 투과량의 약 2~10% 정도에 지나지 않게 된다. 따라서 수처리를 위한 막 분리 효율의 향상을 위해서는 막오염 현상에 대한 정량적 해석 및 막오염의 적절한 제어 방법이 요구된다.

(2) 막오염의 제어

막오염은 투과선속을 감소시키고 막의 수명을 단축시킨다. 분리 물질과 막 간의 상호작용, 분리물질의 침적, 흡착, 세공 막힘 등으로 나타나는 막오염은 유발요인이 다양하고 복잡하여, 처리 대상 물질의 특성에 따라 적절한 제어 방법을

선정하여야 한다.

일반적인 막오염 제어 방법은 다음과 같다.

① 전처리(pretreatment)

원액이 막모듈(membrane module) 내로 들어가기 전에 막오염 물질을 미리 제거하는 방법으로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 및 고분자 응집제 등을 이용한 응집 침전, pH 조정, 열처리, 염소화, 활성탄 등에 의한 흡착, 모래 및 규조토 여과, 정밀여과 또는 한외여과 등이 사용될 수 있으며, 막오염 물질의 종류에 따라 적절한 제어 방법을 선정한다.

② 막의 성질 (membrane property)

막의 물리화학적 성질을 변화시켜 막오염을 제어할 수 있다. 정밀여과 또는 한외여과용 막과 같은 다공성 막(porous membrane)은 역삼투용 및 투과증발용 막보다 막오염이 보다 심각하게 일어나며, 세공 크기 분포가 좁은 막을 사용할수록 막오염을 보다 더 줄일 수 있다. 또한 일반적으로 수처리 공정에서는 소수성 막(hydrophobic membrane) 보다는 친수성 막(hydrophilic membrane)을 사용하는 것이 유리하며, 전하를 띤 콜로이드성 물질의 분리에는 하전막(charged membrane)의 사용이 막오염 제어에 도움을 줄 수 있다.

③ 막모듈 및 조업 시간

막오염은 막 표면 위에 형성된 농도분극을 감소시킴으로써 줄일 수 있는데, 공급 원액을 높은 유속으로 모듈내로 보내주어 물질전달 계수를 크게 하거나 낮은 초기 플렉스를 갖는 막을 사용하면 농도분극을 감소시킬 수 있다. 또한 모듈의 치수나 형태를 적절히 디자인함으로써 효과를 얻을 수 있다.

④ 세척 (cleaning)

시스템의 운전이 끝난 후나 운전 중에 막 표면 및 세공 내에 형성된 오염물질을 수력학적, 기계적 또는 화학적으로 세척하는 방법이다. 이 방법은 앞에서 언급된 막오염 제어 방법과 병행하여 사용될 수 있는데, 모듈의 형태, 막의 물리화학적 내구성 및 오염물질의 종류에 따라 달라진다.

수력학적 방법에 의해 오염물질을 세척하는 방법으로는 역류세척법[21],[22], 역방향 압력 맥동법[23], 맥동류 흐름법[24],[25] 등이 제시되어 있으며, 기계적 세척법의 대표적인 방법은 sponge ball을 이용하여 막 표면 위에 형성된 오염물질

을 세척하는 방법으로서 나권형 모듈이나 실관형 모듈에는 적용될 수 없고, 평판형 모듈과 관상형 모듈에만 적용이 가능하다. 화학적 세척 방법은 실제 공정에서 많이 사용되고 있는 방법으로서, 강산(인산 등), 약산(구연산 등), 알칼리(수산화나트륨 등), 세제(detergents), 착화제(EDTA) 및 세균처리제 등과 같은 화학약품을 단독 또는 혼합하여 사용되며, 막 세척시 화학약품에 대한 막의 화학적 강도 뿐만 아니라 그 농도 및 세정시간에 따라 달라진다[26].

3. 막생물반응기

1) 개요

전통적인 생물학적 하수처리공정에서는 호기성 생물반응조에서 하수 중의 유기물과 영양염류를 섭취하여 성장한 미생물을 침전조에서 슬러지 형태로 침전시킨 후, 침전된 슬러지를 물과 분리하여 제거한다. 이때 처리공정의 운전상태에 따라 자주 발생하는 슬러지 팽화(sludge bulking) 및 핀플럭(pin-point floc) 현상 등에 의하여 침전성이 떨어질 경우 유출수의 수질을 유지하기 어려울 뿐만 아니라 슬러지를 침전시키기 위해 많은 시간이 소요 된다. 침전조에서의 중력 침전이 갖고 있는 이러한 문제점들을 해결하기 위해 도입된 것이 분리막에 의한 여과를 이용하는 것을 막생물반응기(membrane bioreactor, MBR)이다.

막생물반응기는 다음과 같은 장점이 있다.[27]

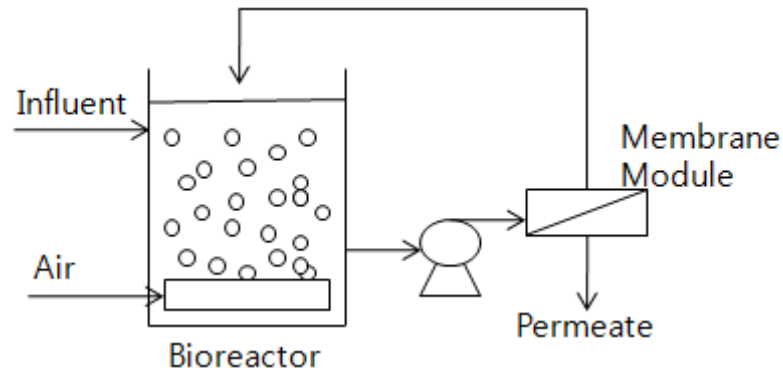
첫째, 침강성 악화, 슬러지 팽화(sludge bulking) 등의 운전상의 문제와 상관없이 부유고형물(suspended solids, SS)과 세균 등을 거의 완벽하게 제거할 수 있어서 양질의 처리수를 얻을 수 있다.

둘째, 분리막에 의해 완벽한 고/액 분리가 가능하므로 활성슬러지를 반응기 내부에 고농도로 유지할 수 있기 때문에 결국 높은 미생물 농도는 유기물 제거 효율과 질산화(nitrification) 효율을 증가시킬 수 있다.

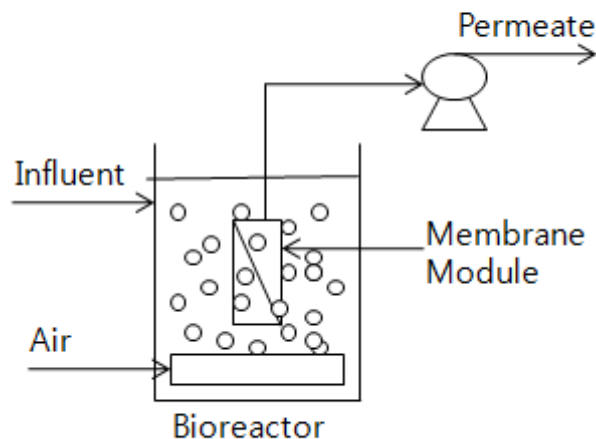
셋째, 활성슬러지가 반응기 내부에 오랫동안 체류하기 때문에 SRT(solid retention time)는 증가하며 이로 인해 미생물의 내생호흡이 증가하여 슬러지 발생량은 감소하게 된다.

MBR 공정은 운전방식에 따라 두 가지 형태로 나눌 수 있다. 교차흐름 방식(sidestream type)과 침지형 방식(submerged type)이다. 교차흐름 반응기와 침지형 반응기는 Fig. 8에 나타내었다. 교차흐름 방식은 미생물 혼합액인 활성슬러지를 순환펌프에 의해 분리막 모듈로 순환시키면서 가압 여과하여 처리수를 얻을 수 있는 방식이고, 침지형 방식은 분리막을 활성슬러지가 들어 있는 반응조 내부에 설치하여 감압펌프에 의한 흡입방식의 여과를 통해 막의 투과수를 처리수로 얻을 수 있는 방식이다. 침지형 방식은 교차흐름 방식에 비해 분리막의 교환 주

기가 길고, 흡입 여과하므로 순환펌프가 필요하지 않기 때문에 흡입펌프에 필요한 에너지가 적어 전력소모를 줄일 수 있고, 기계적 전단력에 의한 미생물 활성의 감소를 방지할 수 있고, 분리막 밑에 설치된 산기관에서 발생하는 공기방울에 의해 분리막 표면에 형성된 케이크 층을 교란하여 막오염을 완화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 많은 장점에도 불구하고 MBR 공정에서 분리막 오염은 여전히 극복해야하는 요소이며, 분리막의 여과중에 동반되는 막오염 현상은 운전압력의 상승과 처리수량의 감소 등으로 막분리 공정의 경제성을 감소시키는 주요 원인이 되고 있다[28].



(a) Sidestream Type



(b) Submerged Type

Fig. 8. Configurations of membrane bioreactor[29].

2) 막오염 제어

막생물반응기를 이용하는 공정은 기존의 다른 생물공정에 비해 많은 장점을 갖고 있다. 그러나 조업이 진행됨에 따라 반응기내의 현탁물질 등이 막에 침적되어 미세공(pore)을 차단시키거나 유로를 차단시키는 막오염(membrane fouling) 현상은 우선적으로 해결해야 할 요소이다.

막생물반응기 막오염에 영향을 미치는 요소는 크게 분리막 자체의 성질, 운전조건, 여과대상 물질의 성질로 나눌 수 있다. 이러한 요소에 따라 적절한 제어 방법을 선택해야 한다.

(1) 폭기 (aeration)

침지형 막생물반응기의 경우 폭기되는 공기의 상승속도는 교차흐름 방식의 막면 유속에 해당하여 막오염에 영향을 준다. 침지형 막생물반응기는 운전 시간이 경과될수록 막표면에 케이크 층이 형성되어 막오염을 일으킨다. 이러한 막오염 현상을 제어해 주기 위해 폭기를 시키면 폭기에 의한 상승류는 분리막 표면에 적절한 전단응력(shear stress)을 가하여 케이크 층을 제거시켜 막 오염을 감소 시켜주는 역할을 하게 된다[30].

(2) 세척 (cleaning)

시스템의 운전이 끝난 후나 운전 중에 막 표면 및 세공 내에 형성된 오염물질을 수력학적, 기계적 또는 화학적으로 세척하는 방법이다. 이 방법은 앞에서 언급된 막오염 제어 방법과 병행하여 사용될 수 있는데, 모듈의 형태, 막의 물리화학적 내구성 및 오염물질의 종류에 따라 적절한 방법을 선정하여야 한다.

Ⅲ. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 실험에서 사용된 원수는 바이오가스 플랜트에서 양돈분뇨를 처리한 후 최종적으로 생산된 액비를 사용하였으며, 필요한 장치는 크게 전처리 공정과 막분리 공정 2단계로 구성하였다.

부유물질, 유기 및 무기 물질 등에 의한 막오염을 최소화하기 위한 전처리 공정으로 MF와 MBR을 각각 이용하였으며, 본 연구에서 사용한 실험장치의 모식도를 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다.

원수(바이오 가스 플랜트 방류수)는 원심 펌프에 의해 $1\mu\text{m}$ 카트리지가 필터를 거친 후 MF system 또는 MBR system으로 도입되었고, MF system과 MBR system을 통해 얻은 투과수를 일정한 유속으로 NF/RO system에 도입하였다.

MF system은 $1\mu\text{m}$ 카트리지가 필터 여과액을 원심펌프에 의해 막모듈로 공급하였고 막 모듈 양단에는 압력게이지를 설치하여 막에 작용하는 압력을 측정하였고, 유입유량과 투과수량은 유량계를 설치하여 측정하였다. 이 때, 유입유량은 14 L/min, 압력은 196.1 kPa로 고정하였다.

MBR system의 구성은 원수의 공급펌프(PH-080M, Wilo, Korea), 에어펌프(AD-40, Air Hi tech, Korea), 교반기(SPG geared motor, S610, Kumil Industrial CO. LTD, Korea) 및 흡입펌프(peristaltic pump, BP-90361, Won Corporation, Korea)의 작동은 PLC로 제어하였다.

MBR system의 운전조건은 Table 5에 나타낸 바와 같이 유입, 무산소 반응, 호기(비여과) 반응, 호기(여과) 반응을 연속적으로 실시하였으며, 한 사이클의 총 시간을 60분으로 하여 반복운전을 하였고, 반응조의 working volume은 17.8 L, 폭기량은 5 L/min으로 고정하였다. MBR 반응조에 담체(biomeida)를 넣고 폭기에 의해 담체가 유동될 수 있게 하였다. 담체는 폴리우레탄 재질로 된 스폰지형으로 크기는 가로×세로×높이가 5mm × 5mm × 5mm인 정육면체 모양을 사용하였고, 공극율은 95% 이상이다. 담체의 투여량은 반응조 운전부피의 10%로 하여

운전하였고, 담체를 넣지 않은 반응조와 비교하였다.

NF/RO system은 실험실규모로 제작하였으며, MF system 또는 MBR system을 통해 얻은 원수를 피스톤펌프에 의해 막모듈로 공급하였다. NF와 RO 투과수는 필요한 만큼만 시료채취를 하고 남은 투과수는 막모듈을 투과하지 못한 농축수와 같이 다시 피드탱크로 리사이클 해주어 피드의 농도를 일정하도록 유지하였다. 이 때, 시료채취는 200 mL하였고, 피드의 양은 60 L로 하였다. 막모듈 양단에는 압력계이지를 설치하여 막에 작용하는 압력을 측정하였고, 유입 및 투과수량은 유량계를 설치하여 측정하였다. 온도는 원수공급탱크에 온도조절장치를 설치하여 일정(25℃)하게 유지되도록 하였고, NF/RO system으로 유입되는 유량은 4 L/min으로 고정하였고, 압력은 1.47, 1.96, 2.45, 2.94 MPa로 증가시키면서 system을 운전하였다.

Table 6은 막의 특성을 나타낸 것이다. MF system에 사용된 막모듈은 세라믹 재질의 하니컴 타입으로 공극의 크기(pore size)는 $0.3\mu\text{m}$ 이며, 막 면적은 0.2m^2 이고, MBR system에 사용된 막모듈은 PVC 재질의 침지형 평막으로 공극의 크기는 $0.4\mu\text{m}$ 이며, 막 면적은 0.17m^2 이다. NF/RO system에 사용된 막 모듈은 국내 S사의 나노막과 역삼투막을 사용하였으며, 모두 같은 크기의 나권형 막모듈을 사용하였다.

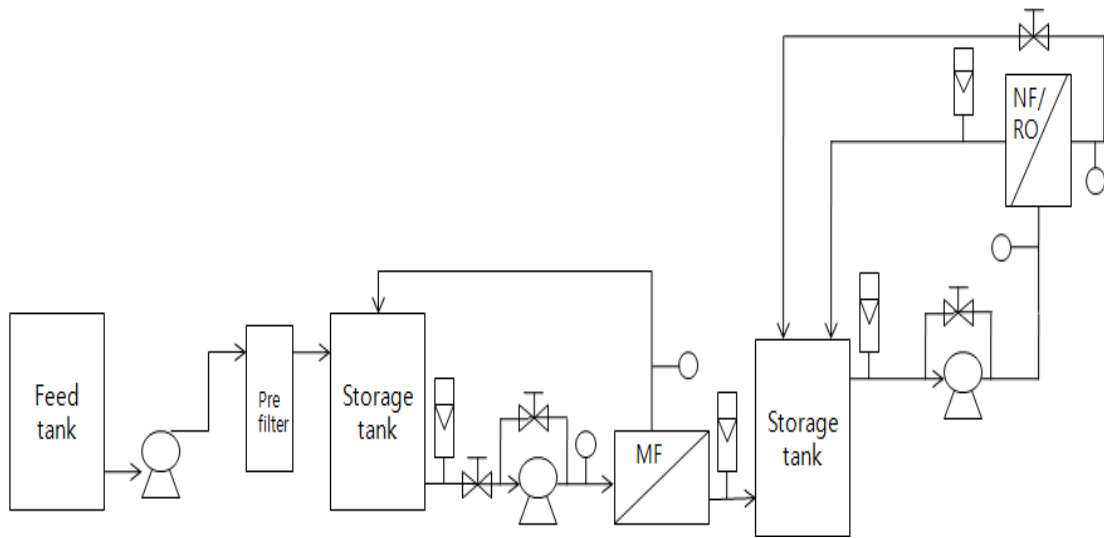


Fig. 9. Schematic diagram of hybrid process of MF and NF/RO.

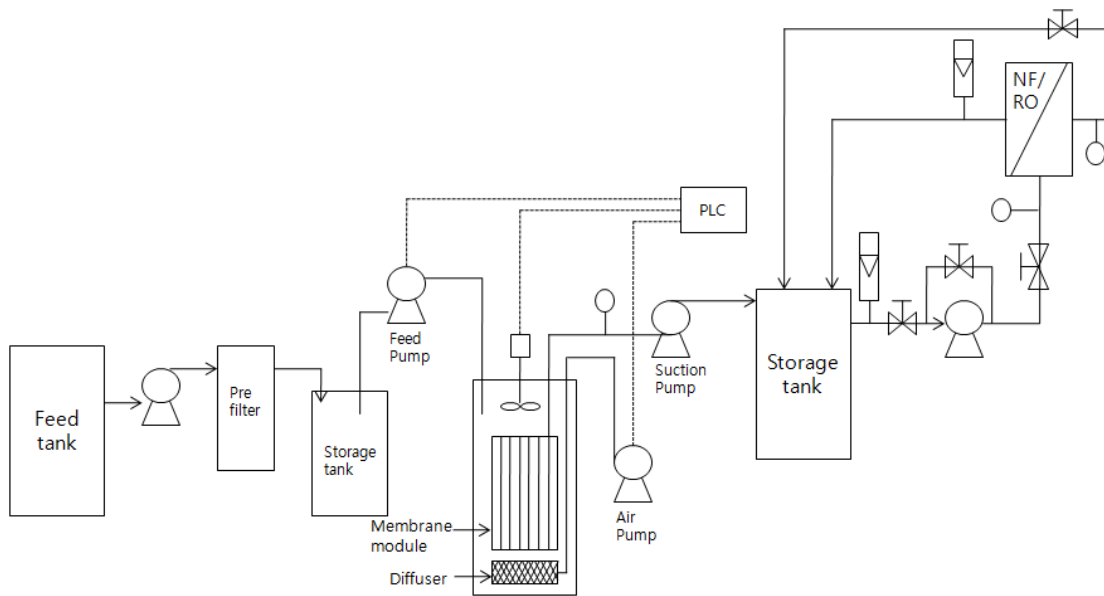


Fig. 10. Schematic diagram of hybrid process of MBR and NF/RO.

Table 5. Operating mode of MBR

(Unit : min)

	MBR-A	MBR-B
Anoxic filing	2	
Anoxic reaction	18	
Aerobic reaction	40 (non-suction/suction = 10/10)	
Aerobic filtration		
Biomedia dosage	No	Yes
Total	60	

Table 6. Characteristics of membranes

Item	MF	MBR	NF	RO
			NF90-2540	XLE-2540
Membrane type	Honeycomb type	Flate-sheet type	Spiral wound type	
Membrane material	Ceramic	PVC	Polyamide thin-film composite	
Pore size (μm)	0.3	0.4	-	-
Effective area (m^2)	0.2	0.17	2.6	
pH range	2-10		2-11	

2. 분석방법

1) SDI 테스트

SDI(silt density index)지수는 막오염이 일어날 수 있는 가능성을 예측하는 지수로 알려져 있다[31].

SDI의 측정은 세공의 크기가 $0.45\mu\text{m}$, 직경이 47mm인 필터에 30psig(206.8kPa)의 압력으로 시험수를 흘려 측정한다.

초기에 500mL의 시험수가 흐르는데 걸리는 시간 T_0 를 구한 후, 일정시간(15분) T가 지난 후 다시 500mL의 시험수가 흐르는데 걸리는 시간 T_1 을 구하여 아래의 식으로 계산 할 수 있다.

$$SDI = \frac{(1 - \frac{T_0}{T_1})}{T} \times 100 \quad (2)$$

일반적으로 SDI 지수가 3이하이면 막 오염이 심하지 않은 것으로 판단하며, 5 이상이 될 경우 심한 오염이 일어날 수 있다고 보고 전처리를 해주어야 한다.

2) 막여과저항

분리막으로 여과를 실시할 경우 이에 영향을 미치는 인자는 운전압력, 케이크층의 두께, 막투과 유체의 점도, 케이크층의 공극률 그리고 입자의 크기 등이 있다. 분리막을 통한 물질이동을 설명하기 위하여 막분리 공정에 관계되는 운전 조건과 물리적인 특성을 고려한 모세관모델(capillary model), 필름이론모델(film theory model), 직렬여과저항모델(resistance in series model) 등이 제시되어 있다. 이러한 여러 가지 모델 중 직렬여과저항모델은 오염 정도를 정량화하기 쉬워 막오염 현상을 설명하는데 일반적으로 사용되고 있다.

직렬여과저항모델은 투과플럭스에 영향을 미치는 여러 가지 여과 저항을 합하여 이를 전체 막여과저항으로 기술함으로써 막오염 효과, 압력 의존성 등을 설명할 수 있다[32].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (3)$$

여기서, J = permeate flux

ΔP = transmembrane pressure

μ = viscosity of the solution

R_t = total membrane resistance

여기에서 R_t 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_t = R_m + R_f + R_c \quad (4)$$

여기서, R_m = membrane resistance

R_f = fouling resistance

R_c = cake resistance

막투과 유량과 막투과 압력은 식 (3)에서 저항값을 계산하기 위하여 사용된다. R_m 은 사용하지 않은 분리막을 초순수로 여과할 때 측정할 수 있으며, R_t 는 운전이 종료된 후 초순수를 여과하여 최종 막투과 유량과 막투과 압력을 이용하여 계산하였다. 그리고 (R_m+R_f) 는 운전이 종료된 후 막 표면의 케이크층을 수돗물과 스폰지를 이용하여 제거한 후 초순수를 다시 여과하면서 측정하였다. 이렇게 계산된 값으로부터 식 (4)을 이용하여 R_t , R_m , R_f 및 R_c 의 값을 각각 구하였다.

3) 화학적 산소요구량(COD)

COD를 측정하기 위해서 COD Digestion Reagent (HACH, U.S.A)를 사용하였으며, DR 5000 Spectrophotometer(HACH, U.S.A)로 측정하였다. 강한 산화제(oxidizing agent)인 potassium dichromate가 들어있는 바이알에 시료(0~150 mg/L) 2 mL를 넣고 2시간 동안 가열하면 산화된 유기물이 dicromate($Cr_2O_7^{2+}$)를 Cr^{3+} 로 환원시킨다. Cr^{3+} 는 녹색을 나타내는데, 0~150 mg/L 범위의 COD 바이알

은 남아 있는 Cr^{6+} (노란색) 양을 기준으로 시료의 유기물량을 측정하였다. 이 바
이알 안에 있는 은(Ag)은 촉매 역할을 하고, 수은(Hg)은 염소이온에 의한 간섭
을 방지한다. 막생물반응기의 용존 유기물을 측정하는 경우에는 미생물을 분리하
기 위해 $0.45\mu\text{m}$ 의 세공 크기를 갖는 여과필터로 여과하여 시료로 사용하였고, 여
과수의 용존 유기물은 특별한 전처리 없이 시료로 사용하였다.

4) 영양염류

축산폐수 내에 존재하는 영양염류로는 질소(N)와 인(P) 성분을 말하는데, 이들
영양염류를 제거하지 않고 방류할 경우에는 미생물의 이상 증식으로 인하여 수
중의 용존산소를 고갈시켜 혐기상태로 변화시켜서 수중 동식물에 많은 피해를
준다.

총질소의 농도는 총질소 분석용 키트인 Total Nitrogen Reagent Set(Cat. No.
26722-45, HACH, USA)을 사용하여 105°C 에서 30분간 가열하고 냉각시킨 후에
분석방법에 따라 처리한 후 410 nm 에서 흡광광도계에 의하여 측정하였다.

총인의 농도는 총인 분석용 키트인 Total Phosphate Reagent Set(Cat. No.
27426-45, HACH, USA)을 사용하여 150°C 에서 30분간 가열하고 냉각시킨 후에
분석방법에 따라 처리한 후 880 nm 에서 흡광광도계에 의하여 측정하였다.

암모니아성 질소의 농도는 Ammonia Nitrgen Reagent Set(Cat. No. 24582-00,
HACH, USA)을 사용하여 시료를 실험방법에 따라 처리한 후 425 nm 에서 흡광
광도계에서 측정하였다.

5) 활성슬러지

반응기내의 부유 미생물의 농도인 MLSS(mixed liquor suspended solids)
standard method[33]를 이용하여 수행하였다. 반응기에서 활성슬러지의 일정량
채취하여 유리섬유필터(CF/C, Whatman, U.S.A)로 여과한 후, 필터를 105°C 건
조기에서 2시간 동안 건조시킨 다음, 여과 전후의 유리섬유필터의 무게차를 구하
여 반응기 내의 MLSS의 농도를 측정하였다.

$$MLSS = \frac{(B-A) \times 1,000}{V} \quad (5)$$

여기서, MLSS : 부유 미생물의 농도 (mg/L)

A : 시료 여과전 유리섬유필터의 무게 (mg)

B : 시료 여과후 유리섬유필터의 무게 (mg)

V : 시료의 부피 (mL)

6) 용존 산소(DO)

반응기 내부의 용존 산소 농도(dissolved oxygen, DO)는 DO meter (DO-31P, TOA-DKK, Japan)를 이용하여 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. MF와 NF/RO 혼성공정의 여과성능 및 처리효율

1) 투과선속(permeate flux)

막간차압(TMP) 변화에 따른 정밀여과막, 나노여과막 및 역삼투막의 투과선속을 측정한 결과를 Fig. 11, Fig. 12 및 Fig. 13에 각각 나타내었다. Fig. 11은 순수(pure water)와 1 μ m 여과액이 정밀여과막을 거칠 때의 압력변화에 대한 플럭스를 나타낸 것이다. 압력 196.1 kPa일 때 순수와 1 μ m 여과액의 플럭스는 각각 232.7 L/m²·hr, 18.6 L/m²·hr로 12.5배 차이가 나고, Fig. 12는 순수와 정밀여과막 투과수가 나노여과막을 거칠 때의 압력변화에 대한 플럭스를 나타낸 것으로 압력 1.47 MPa일 때 순수와 정밀여과막 투과수의 플럭스는 각각 99.7 L/m²·hr, 5.72 L/m²·hr이고 17.4배 차이가 난다. Fig. 13은 순수와 정밀여과막 투과수가 역삼투막을 거칠 때의 압력변화에 대한 플럭스를 나타낸 것으로 압력 1.47 MPa일 때 순수와 정밀여과막 투과수의 플럭스는 각각 24.2 L/m²·hr, 4.6 L/m²·hr로서 순수의 투과플럭스가 액비의 투과플럭스보다 5.3배 크게 나타났다.

순수를 대상으로 막저항을 측정할 경우 농도분극에 대한 저항과 막오염에 의한 저항은 무시되므로 식 (1)은 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (6)$$

Fig. 14에 나타낸 직선으로부터 구한 정밀여과막, 나노여과막 및 역삼투막의 기울기는 각각 0.5877, 62.697 및 35.298이었다. 식 (6)과 Fig. 14의 직선의 기울기로부터 구한 정밀여과막, 나노여과막 및 역삼투막의 막자체 저항은 각각 6.13 $\times 10^{12}$ m⁻¹, 5.74 $\times 10^{13}$ m⁻¹, 1.02 $\times 10^{14}$ m⁻¹로서 역삼투막 > 나노여과막 > 정밀여과막 순으로 나타났으며, 역삼투막의 막저항은 나노여과막의 막저항에 비해

1.8배 크고, 정밀여과막의 막저항에 비해 16.6배 큰 것으로 나타났다.

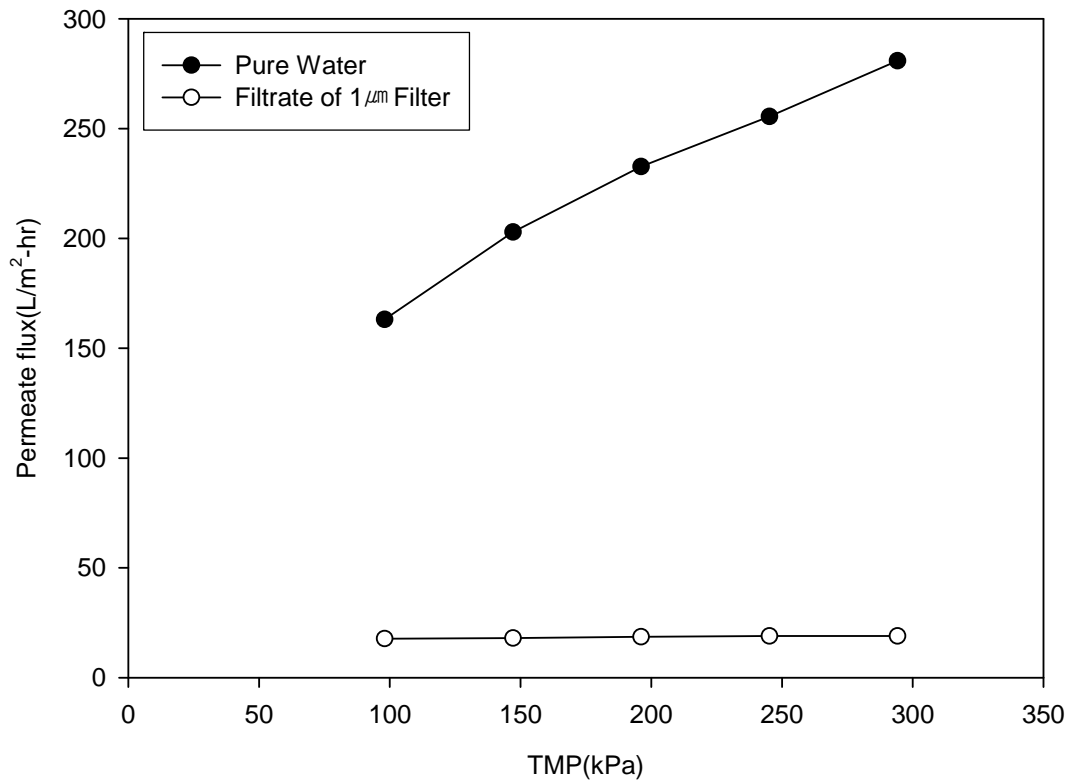


Fig. 11. Permeate flux of MF membrane as a function of transmembrane pressure.

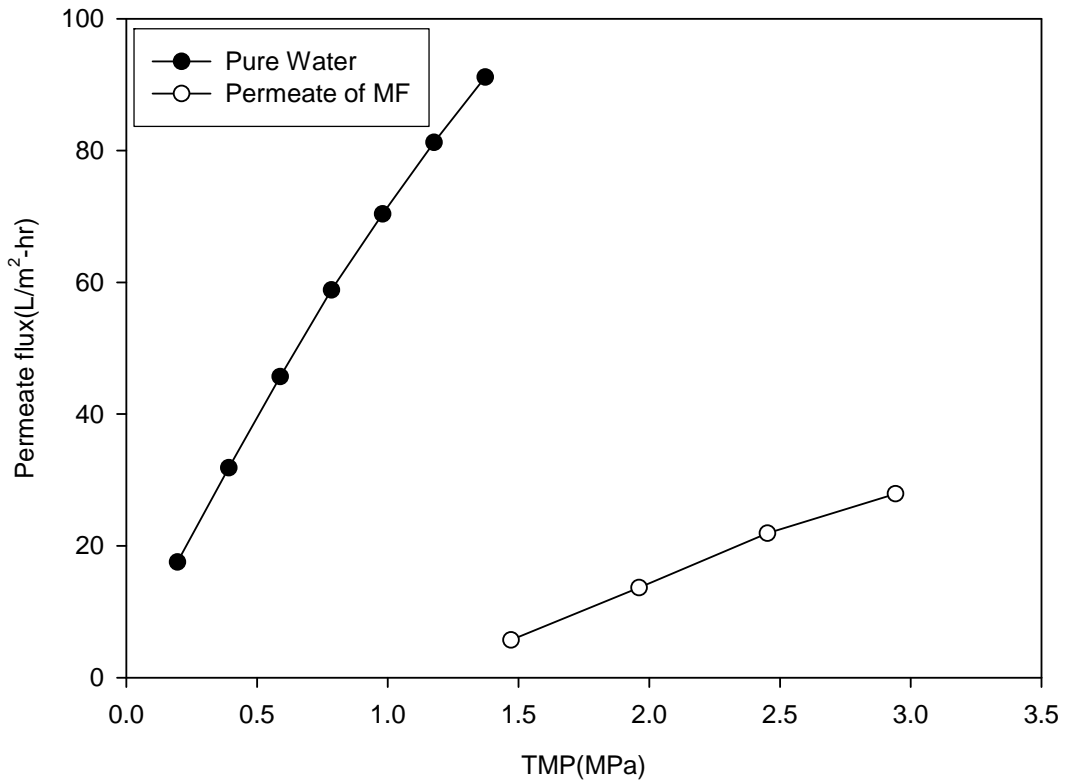


Fig. 12. Permeate flux of NF membrane as a function of transmembrane pressure.

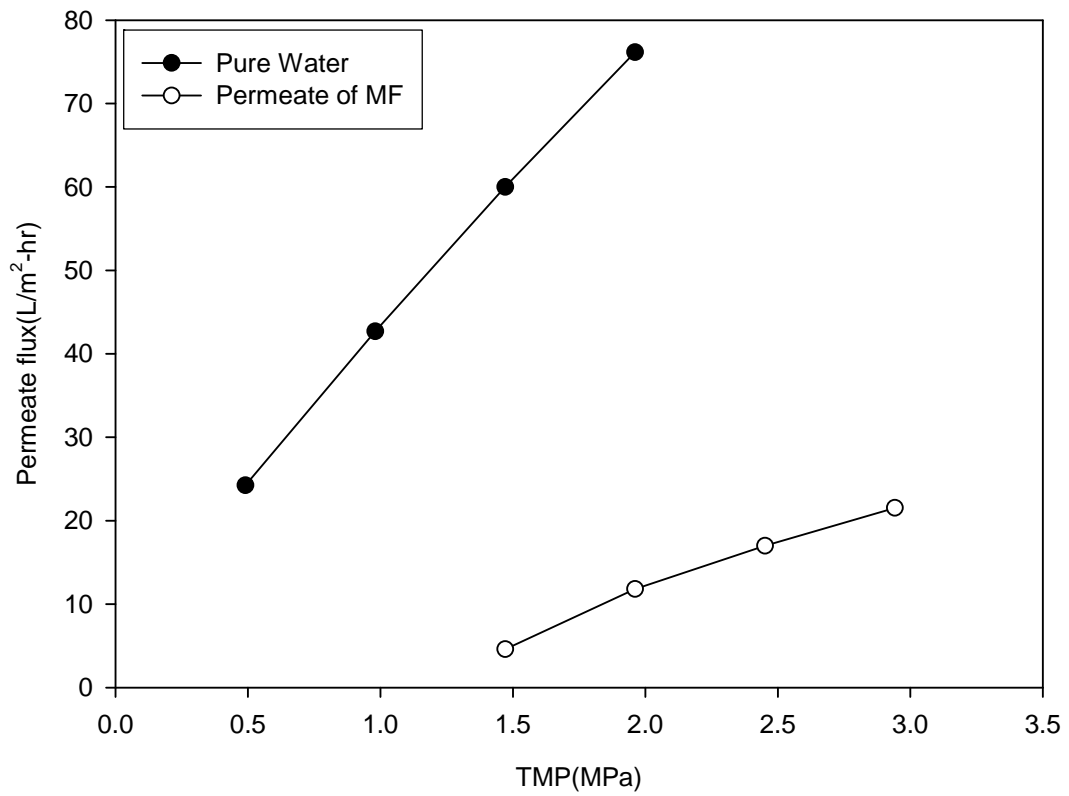
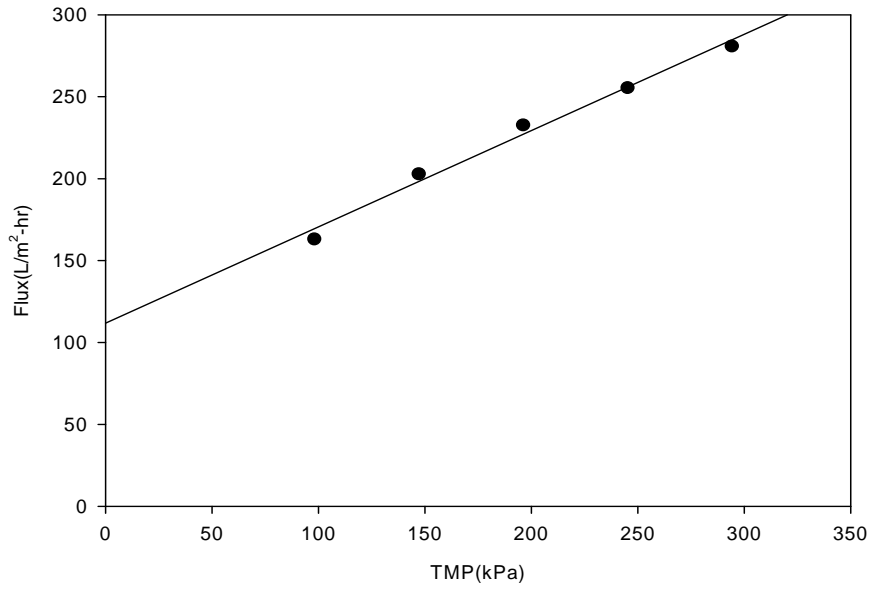
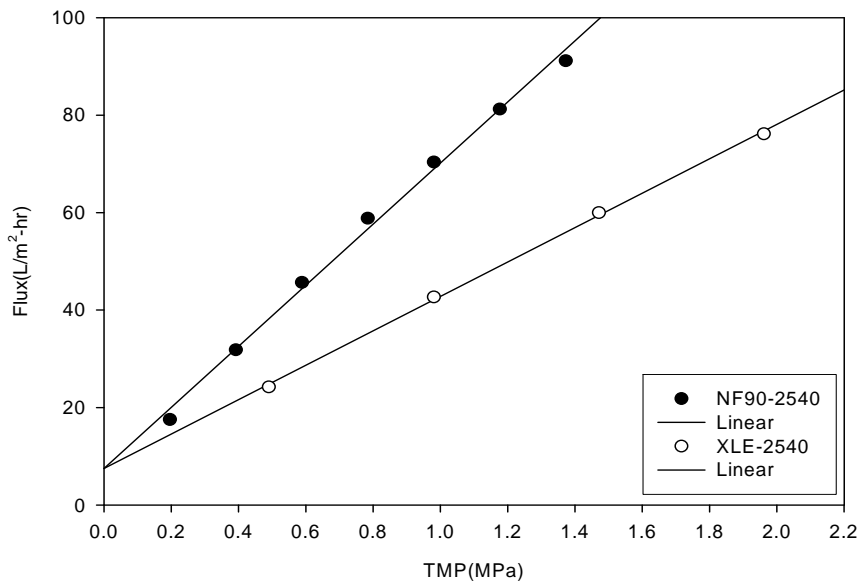


Fig. 13. Permeate flux of RO membrane as a function of transmembrane pressure.



(a) MF



(b) NF/RO

Fig. 14. Pure water flux of MF, NF, and RO membrane as a function of transmembrane pressure.

2) SDI

액비와 1 μ m 카트리지 필터 여과액의 SDI 측정을 해 본 결과, 고농도의 유기물성 오염물과 영양염류가 포함되어 있어 여과가 되지 않아 측정이 불가하였고, MF와 MBR 투과수의 SS를 측정한 결과 각각 0 mg/L로 나와 SDI 측정은 하지 않았다.

3) 처리효율

분리막 공정의 성능은 처리수량과 처리수질로 평가될 수 있다. 본 연구에서는 정밀여과와 나노여과/역삼투의 혼성공정에 의한 처리수질을 평가하는 항목으로서 화학적 산소요구량(COD), 총질소량(T-N), 총인량(T-P) 및 암모니아성 질소량(NH₃-N)으로 선정하였다.

(1) 화학적 산소요구량(COD)

COD은 수질의 오염 정도를 나타내는 대표적인 수치로서, 폐수 중의 유기물 등의 오염물질을 산화제로 산화할 때 필요한 산소량을 나타낸 수치이다.

원수(축산분뇨 처리장 방류수)의 COD는 9,870 mg/L이었으며, 1 μ m 카트리지 필터를 거치면서 9,200 mg/L(제거효율은 6.8%)로 감소하였고, MF 공정을 거치면서 2,610 mg/L(제거효율은 73.5%)로 크게 감소하였다. MF 투과수가 NF 공정을 거친 후에는 27 mg/L(제거효율은 99.7%)로 감소하였고, RO 공정을 거친 후에는 15 mg/L(제거효율은 99.8%)로 감소하였다. 원수인 축산분뇨 처리장 방류수를 기준으로 할 때 NF 공정과 RO 공정에 의해 각각 99.7% 및 99.8% 이상의 높은 제거효율을 나타내었고, 이 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 이 등[4], 김 등[34] 및 김 등[35]의 연구 결과와 유사하게 분리막 공정을 통해 축산분뇨 처리장 방류수의 COD는 거의 대부분이 제거됨을 알 수 있었다.

(2) 총질소(T-N)

MF와 NF의 혼성공정의 T-N 농도 변화와 제거효율(원수기준)을 Fig. 16에 나타낸 것이다. 원수의 T-N은 3,870 mg/L 이었으며, 1 μ m 카트리지 필터와 MF를 거치면서 3,850 mg/L(제거효율은 0.5%) 및 2,900 mg/L(제거효율은 25.0%)로 전처리 공정을 통해서는 거의 제거가 되지 않았으나, 막분리공정인 NF 공정을 거친 후의 T-N 농도는 540 mg/L(제거효율은 86.0%)로서 나타내었으며, RO 공정을 거친 후의 T-N 농도는 480 mg/L(제거효율은 87.6%)로서 나타내었다. 원수를

기준으로 할 때 T-N의 제거효율은 NF와 RO공정을 통해 각각 86.0%, 87.6% 이상의 제거효율을 나타내었다.

(3) 총인(T-P)

Fig. 17은 단계별 농도와 제거효율(원수기준)을 나타낸 것이다. T-P는 원수의 경우, 131 mg/L이고, 1 μ m 카트리리지 필터와 MF 공정을 거치면서 T-P성분은 각각 120 mg/L(제거효율은 8.4%) 및 50 mg/L(제거효율은 61.8%)로 감소되었고, NF와 RO 공정을 투과하면서 0.16 mg/L(제거효율은 99.8%) 및 0.11 mg/L(제거효율은 99.9%)를 나타내었다. 이는 분뇨처리장 방류수 수질 기준치인 T-P 8 mg/L보다 낮은 값으로 방류수 수질기준에 부합됨을 알 수 있었다.

(4) 암모니아성 질소(NH₃-N)

원수를 기준으로 NH₃-N의 농도 및 제거효율은 Fig. 18에 나타내었다. 원수의 NH₃-N은 3,540 mg/L 였으며, 1 μ m 카트리리지 필터와 MF를 거치면서 3,450 mg/L(제거효율은 2.5%) 및 2,800 mg/L(제거효율은 20.9%)로 서서히 감소되었고, 막분리공정인 NF 공정을 거친 후에는 520 mg/L(제거효율은 85.3%)로 나타내었으며, RO 공정을 거친 후에는 475 mg/L(제거효율은 86.6%)로 나타내었다. 원수를 기준으로 할 때 NH₃-N의 제거 효율은 NF와 RO공정을 통해 각각 85.3%, 86.6% 이상의 제거효율을 나타내었다.

Table 7은 MF와 NF/RO 혼성공정에서의 COD, T-N, T-P 및 NH₃-N 농도변화 및 단계별 제거효율을 나타낸 것이다.

4) 처리수 수질 비교

Fig. 19는 원수, 1 μ m 카트리리지 필터 여과수, MF 투과수, NF 투과수 및 RO투과수를 촬영하여 나타낸 것이다. MF 공정에 의해 탁도성 물질을 제거하고, NF/RO에 의해 축산폐수처리에 있어서 문제가 되었던 색도를 제거함으로써 처리수 수질의 심미적 효과를 높일 수 있다.

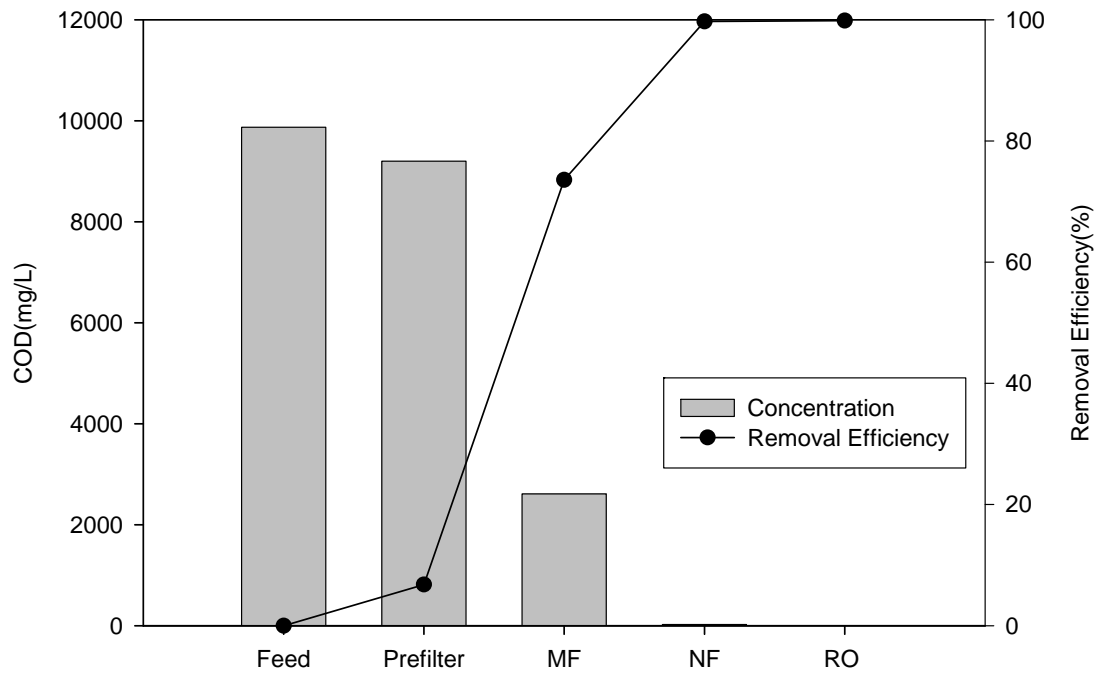


Fig. 15. Concentrations and removal efficiencies of COD by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.

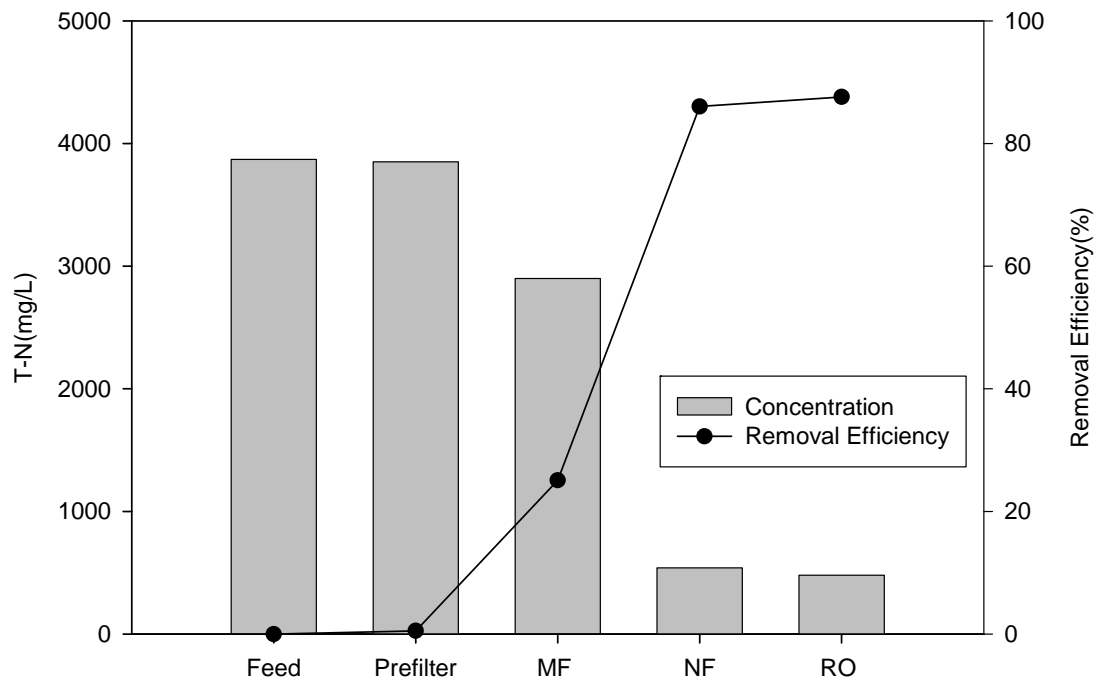


Fig. 16. Concentrations and removal efficiencies of T-N by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.

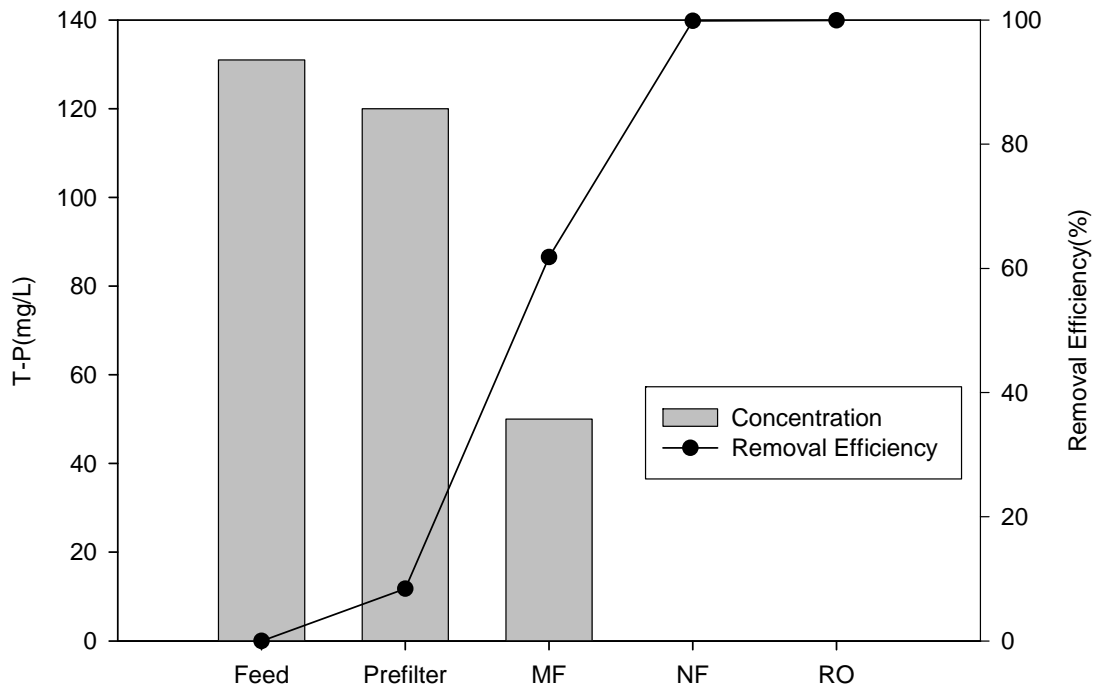


Fig. 17. Concentrations and removal efficiencies of T-P by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.

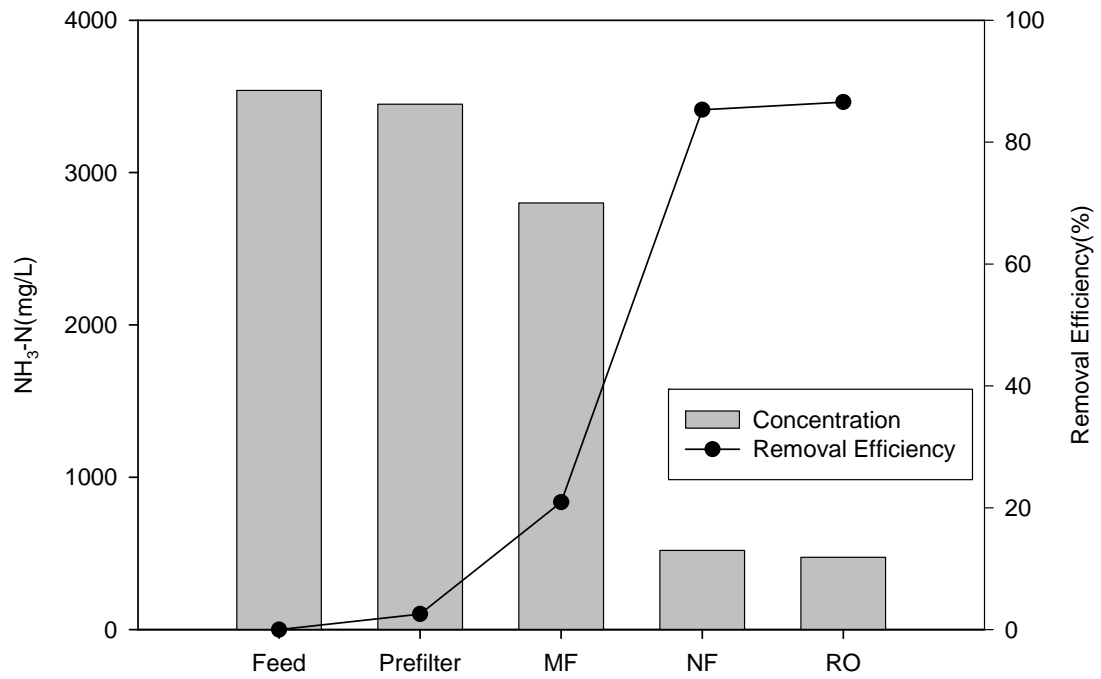


Fig. 18. Concentrations and removal efficiencies of NH₃-N by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.

Table. 7. Permeate concentrations and removal efficiencies by 1 μ m cartridge filter, MF, NF, and RO process.

Item		Feed	Prefilter	MF	NF	RO
COD	Con. (mg/L)	9,870	9,200	2,610	27	15
	R.E (%)	-	6.8	71.6	98.9	99.4
T-N	Con. (mg/L)	3,870	3,850	2,900	540	480
	R.E (%)	-	0.5	25.0	81.4	83.5
T-P	Con. (mg/L)	131	120	50	0.16	0.11
	R.E (%)	-	8.4	58.3	99.7	99.8
NH ₃ -N	Con. (mg/L)	3,540	3,450	2,800	520	475
	R.E (%)	-	2.5	18.0	81.4	83.0

※ Con. : Concentration, R.E : Removal Efficiency

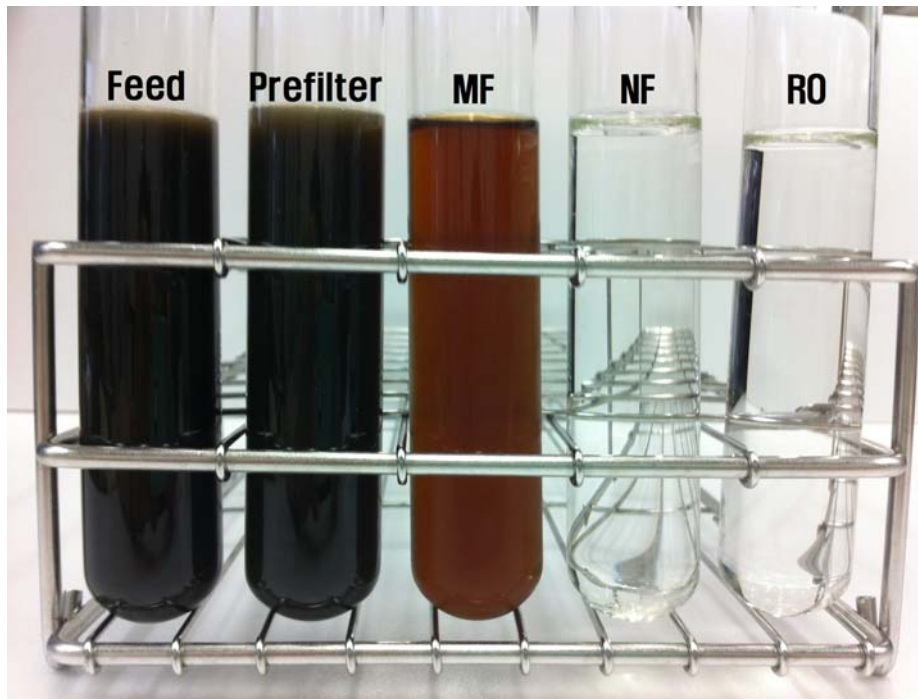


Fig. 19. Photograph of filtrate and permeate by $1\mu\text{m}$ cartridge filter, MF, NF, and RO process.

2. MBR과 NF/RO 혼성공정의 여과성능 및 처리효율

1) MBR과 NF/RO의 여과성능

Fig. 20은 MBR 공정 중 담체(Biomeida) 유무에 대한 조건에서 조업 시간에 따른 TMP와 Flux의 변화를 나타낸 것이다. 본 연구에 사용된 담체를 넣은 MBR 반응조는 이 등[36]이 개발한 Hybrid 반응조를 기초로 하였다. 김[28]의 연구결과를 토대로 TMP가 30kPa에 도달되면 조업을 중단하고 부드러운 스폰지로 막의 표면에 형성된 케이크층을 제거한 후, 0.5% NaOCl 용액으로 막세척을 실시하였다. 세척 직후의 TMP는 7.06kPa로 운전 초기의 TMP로 거의 회복되었다. 그러나 두 사이클이 지나고 TMP가 다시 30kPa이상으로 도달하였지만 투과수의 플럭스는 잘 유지되고 있었기 때문에 다시 화학적 세척을 하지 않고 운전을 계속하였다. TMP가 80kPa에 도달하여 물세척을 해주었고, 물세척 직후의 TMP는 운전 초기의 값으로 거의 회복하였지만 또 다시 TMP가 상승하였으며 막교체를 해주었다. 막교체를 해준 이후에는 세척없이 운전을 진행하였다.

Fig. 20에 나타낸 바와 같이 담체의 유무에 따라 TMP변화에 긴밀한 영향이 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 21과 같이 분리막 표면에 부착된 케이크층은 담체가 폭기에 의해 유동하면서 막표면에 형성된 케이크층을 제거하므로 막오염을 연기시켜준다는 것을 판단할 수 있었고, 막오염의 대부분이 케이크층이 원인이라는 것도 확인할 수 있다. MBR 운전을 종료한 후에 반응기에서 막모듈을 꺼내어 R_t , R_c 및 R_f 를 측정하여 Fig. 22에 나타내었다. MBR-A 반응조의 R_t , R_c , R_f 및 R_m 값은 각각 $4.483 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, $4.459 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, $1.83 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 및 $1.139 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 이었고, MBR-B 반응조의 R_t , R_c , R_f 및 R_m 값은 각각 $4.952 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, $4.873 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$, $6.739 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 및 $1.147 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ 이었다. 전체 막저항 중 대부분의 막저항은 막표면에 형성되는 케이크층에 의한 저항으로 나타났다.

운전조건이 다른 두 MBR system을 통해 얻은 투과수를 원수로하여 막간차압(TMP)에 따른 NF 및 RO의 투과선속을 측정한 결과를 각각 Fig. 23과 Fig. 24에 나타내었고, 막간차압의 증가에 따라 NF 및 RO의 투과선속은 거의 선형적으로 비례함을 알 수 있었다.

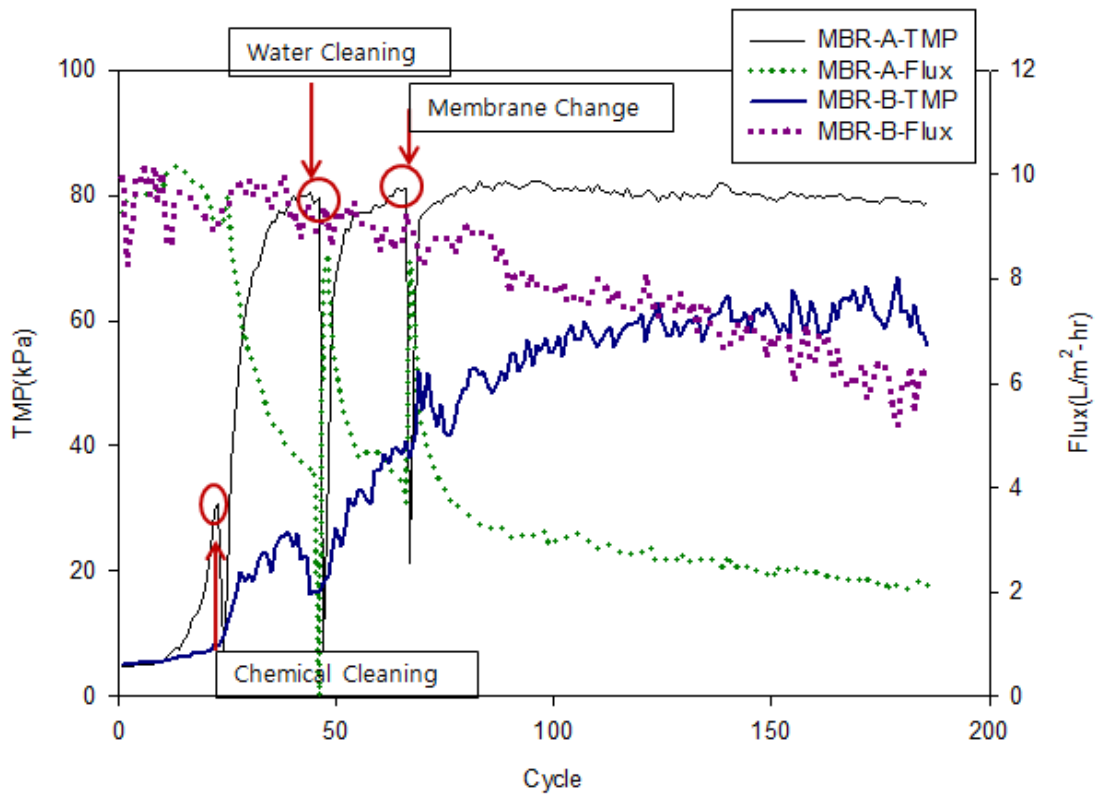


Fig. 20. Variations of TMP and permeate flux during MBR operation.

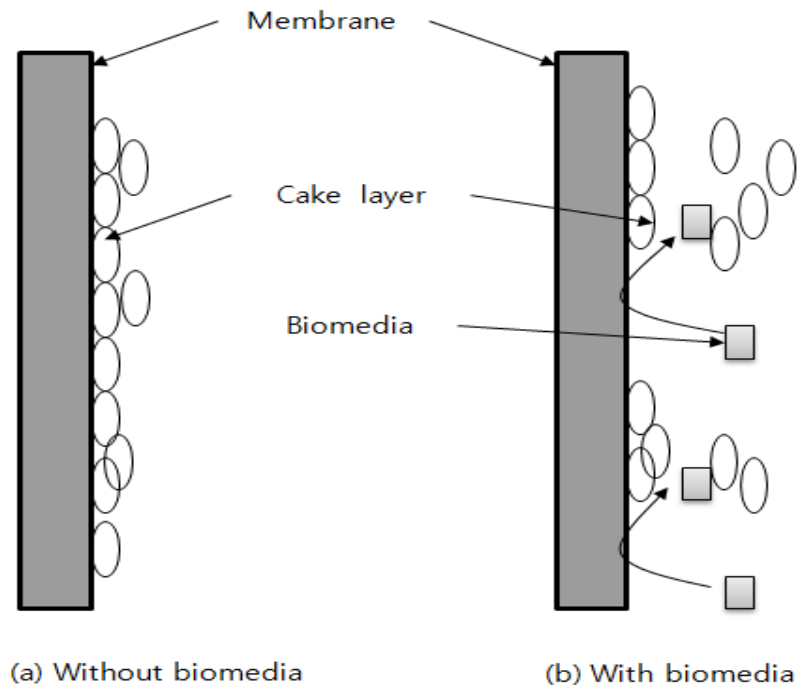


Fig. 21. Mechanism of cake layer elimination by biomedium in MBR.

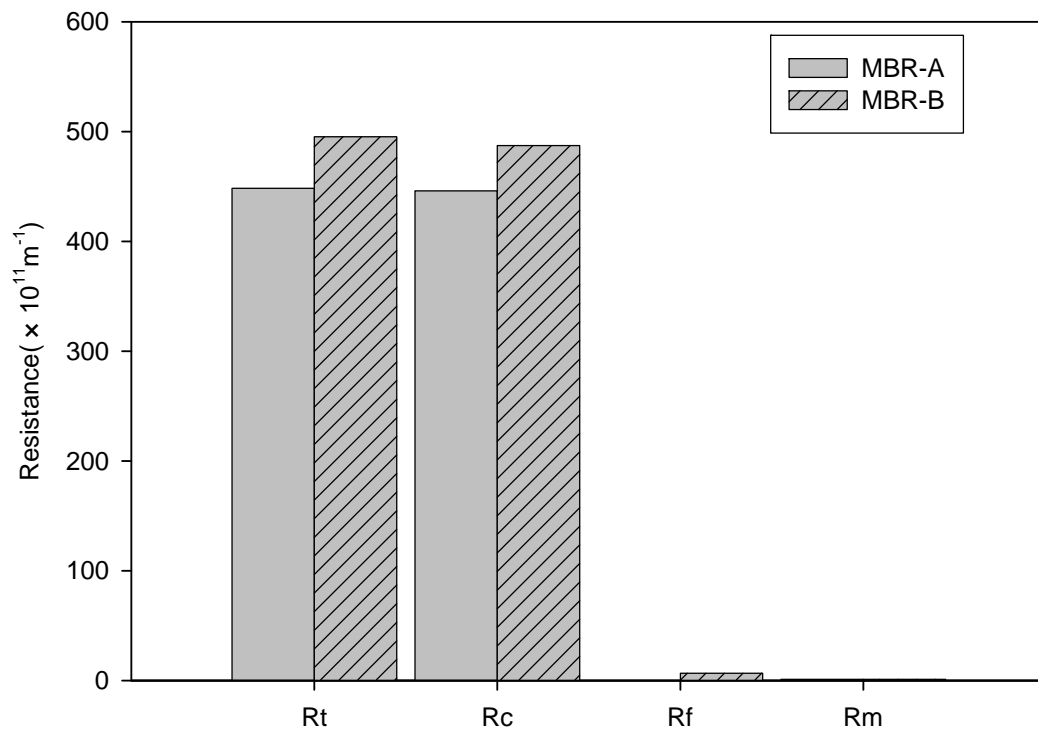


Fig. 22. Resistances in MBR.

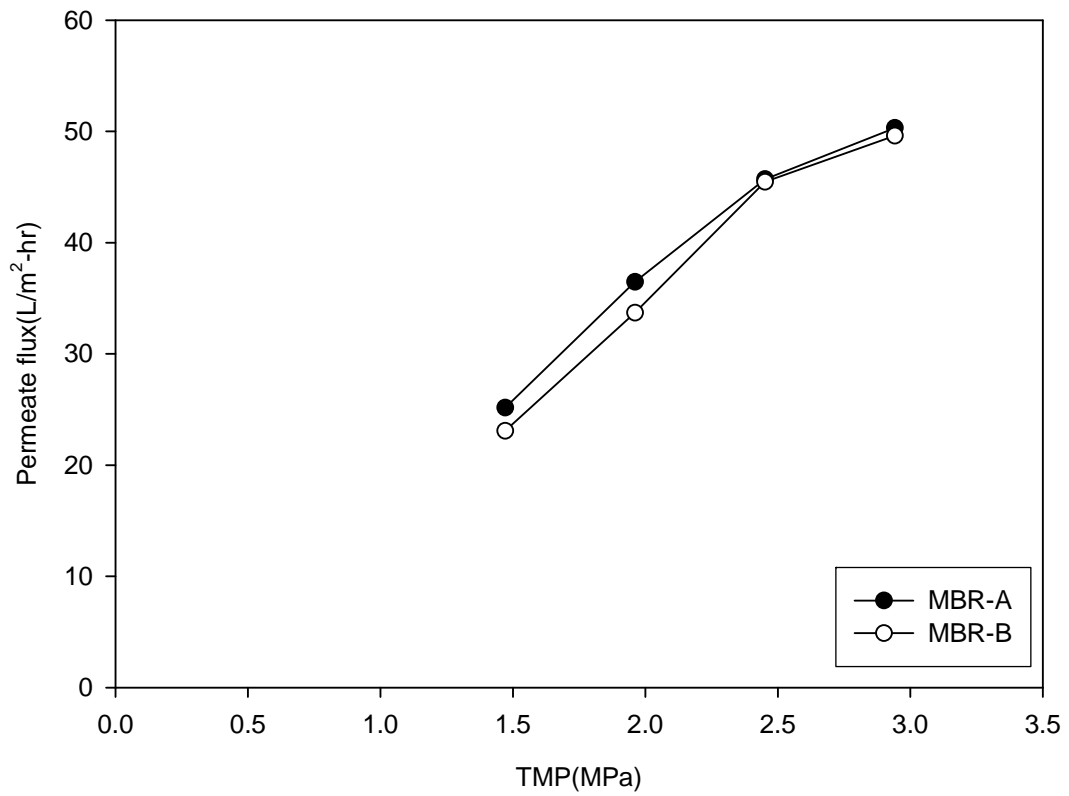


Fig. 23. Permeate flux of NF membrane as a function of transmembrane pressure.

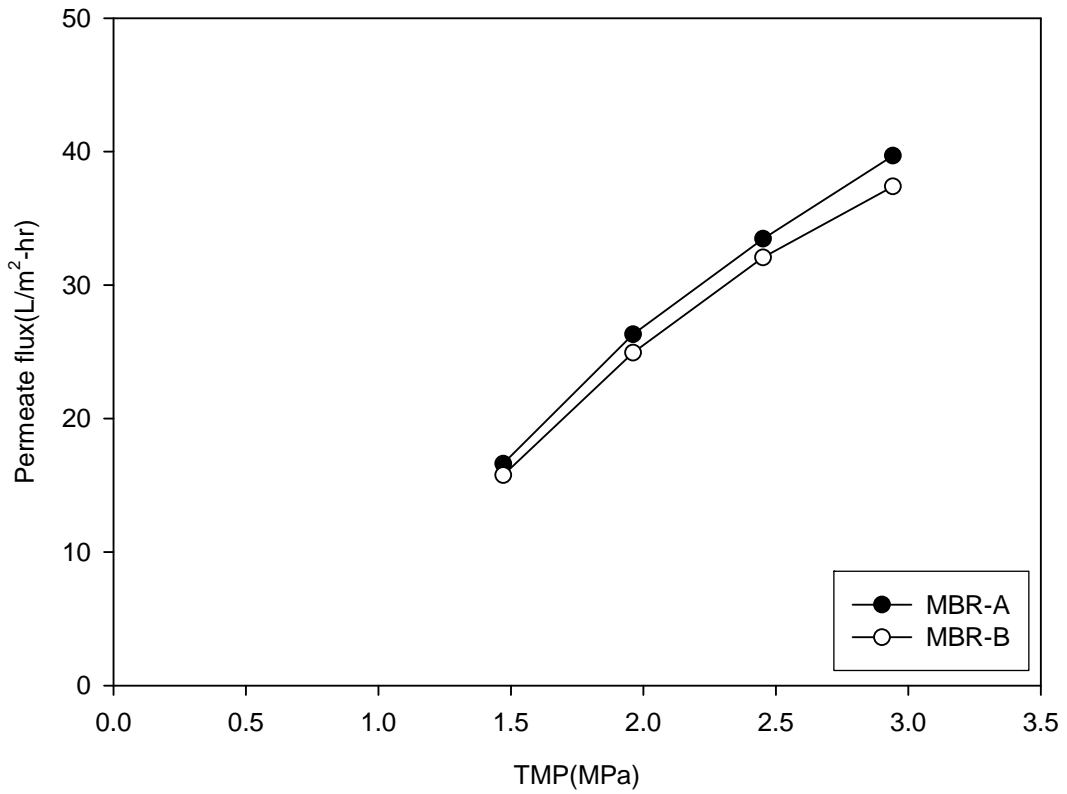


Fig. 24. Permeate flux of RO membrane as a function of transmembrane pressure.

2) 처리효율

(1) 화학적 산소요구량(COD)

Fig. 25와 Fig. 26은 MBR과 NF의 혼성공정에서 투과수의 COD 농도 및 제거효율을 나타낸 것이다. 원수(축산분뇨 처리장 방류수)의 COD는 9,870 mg/L이었으며, 1 μ m 카트리지 필터를 거치면서 9,200 mg/L(제거효율은 6.8%)이었다. MBR-A 반응조를 거치면서 3,000 mg/L(제거효율은 69.6%)로 감소하였고, MBR-A 투과수가 NF 공정을 거친 후에는 7 mg/L(제거효율은 99.9%)이었다. MBR-B 반응조의 투과수는 3,800 mg/L(제거효율은 61.5%)이었고, NF 공정을 거친 후에는 6 mg/L(제거효율은 99.9%)로 원수를 기준으로 할 때 MBR-A와 MBR-B 반응조 모두 99%이상의 제거효율을 보였다. MBR-A 투과수가 RO 공정을 거친 후에는 4 mg/L(제거효율은 99.9%), MBR-B 투과수가 RO 공정을 거친 후에는 3 mg/L(제거효율은 99.9%)로 원수를 기준으로 할 때 MBR-A와 MBR-B 반응조 모두 99%이상의 제거효율을 보였다. 축산폐수 내의 COD는 90%이상이 제거가 된다는 조[37]와 오 등[38]의 연구결과와 유사하게 바이오 가스 방류수의 COD가 99%이상이 제거가 된다는 것을 확인 할 수 있었다.

(2) 총질소(T-N)

Fig. 27과 Fig. 28은 MBR과 NF의 혼성공정에서 투과수의 T-N 농도 및 제거효율을 나타낸 것이다. 원수의 T-N은 3,870 mg/L이었으며, 1 μ m 카트리지 필터로 여과한 후의 T-N 농도는 3,850 mg/L(제거효율은 0.5%)로서 1 μ m 카트리지 필터 전후의 T-N 농도는 거의 변화가 없었다. MBR-A와 MBR-B 반응조를 거치면서 각각 2,280 mg/L(제거효율은 41.1%) 및 2,660 mg/L(제거효율은 31.3%)로 감소하였다. 막분리공정인 NF 공정을 거친 후에는 MBR-A 투과수의 경우 410 mg/L(제거효율은 89.4%) 및 MBR-B 투과수의 경우 360 mg/L(제거효율은 90.7%)이었으며, RO 공정을 거친 후에는 MBR-A 투과수의 경우 400 mg/L(제거효율은 89.6%) 및 MBR-B 투과수의 경우 350 mg/L(제거효율은 90.9%)이었다. 원수를 기준으로 할 때 MBR-A와 MBR-B 투과수의 T-N 제거효율은 NF와 RO 공정을 통해 각각 89%, 90%의 제거효율을 나타내었다.

(3) 총인(T-P)

Fig. 29와 Fig. 30은 MBR과 NF의 혼성공정에서 투과수의 T-P 농도 및 제거

효율을 나타낸 것이다. 원수의 T-P는 131 mg/L이었으며, 1 μ m 카트리리지 필터를 여과하면서 T-P성분은 120 mg/L(제거효율은 8.4%)로 감소되었고, MBR-A와 MBR-B 반응조에 의해 각각 처리된 후의 T-P 농도는 모두 40 mg/L(제거효율은 69.5%)로 나타내었다. MBR-A 투과수는 NF와 RO 공정을 각각 거치면서 T-P 농도는 각각 0.08 mg/L(제거효율은 99.9%) 및 0.04 mg/L(제거효율은 99.9%)로 감소되었고, MBR-B 투과수가 NF와 RO 공정을 각각 거치면서 0.07 mg/L(제거효율은 99.9%) 및 0.04 mg/L(제거효율은 99.9%)로 감소되었다. 원수를 기준으로 할 때 T-P의 제거효율은 NF/RO 공정을 통해 MBR-A와 MBR-B 투과수 모두 99.8%의 제거효율을 나타내었다. 김[39]의 연구결과와 유사하게 축산 폐수 중의 T-P성분은 거의 모두 제거됨을 확인 할 수 있었다.

(4) 암모니아성 질소(NH₃-N)

Fig. 31과 Fig. 32는 MBR과 NF의 혼성공정에서 투과수의 NH₃-N 농도 및 제거효율은 나타낸 것이다. 원수의 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도는 3,540 mg/L이었으며, 1 μ m 카트리리지 필터를 거치면서 3,450 mg/L(제거효율은 2.5%)로 감소되었고, MBR-A와 MBR-B 반응조를 거치면서 각각 2,100 mg/L(제거효율은 40.7%) 및 2,480 mg/L(제거효율은 30.0%)로 감소되었다. 막분리공정인 NF 공정을 거친 후에는 MBR-A는 380 mg/L(제거효율은 89.3%) 및 MBR-B는 340 mg/L(제거효율은 90.4%)이었으며, RO 공정을 거친 후에는 MBR-A는 370 mg/L(제거효율은 89.5%) 및 MBR-B는 335 mg/L(제거효율은 90.5%)이었다. 원수를 기준으로 할 때 NH₃-N의 제거효율은 MBR-A 투과수의 경우 NF 및 RO 공정을 통해 각각 89.3% 및 89.5%의 제거효율로 처리되었고, MBR-B 투과수의 경우에는 각각 90.4% 및 90.5%로 처리되었다.

Table 8은 MBR과 NF/RO 혼성 공정에서의 단계별 농도변화 및 제거효율을 나타낸 것이다.

MBR과 NF/RO 혼성 공정에 의해 처리된 최종처리수질을 Table. 2에 나타낸 축산분뇨처리시설 방류수질 기준치와 비교해 본 결과 COD 및 T-P 농도는 수질 기준을 만족하나 T-N 농도는 수질기준을 만족하지 못하였다.

3) 처리수 수질 비교

Fig. 33은 원수, 1 μ m 카트리리지 필터 여과수, MBR-A 투과수, NF 투과수 및

RO투과수를 촬영하여 나타낸 것이고, Fig. 34는 원수, 1 μ m 카트리지 필터 여과수, MBR-A 투과수, NF 투과수 및 RO투과수를 촬영하여 나타낸 것이다. 처리과정이 진행됨에 따라 탁도와 색도가 현저히 감소함을 알 수 있었다.

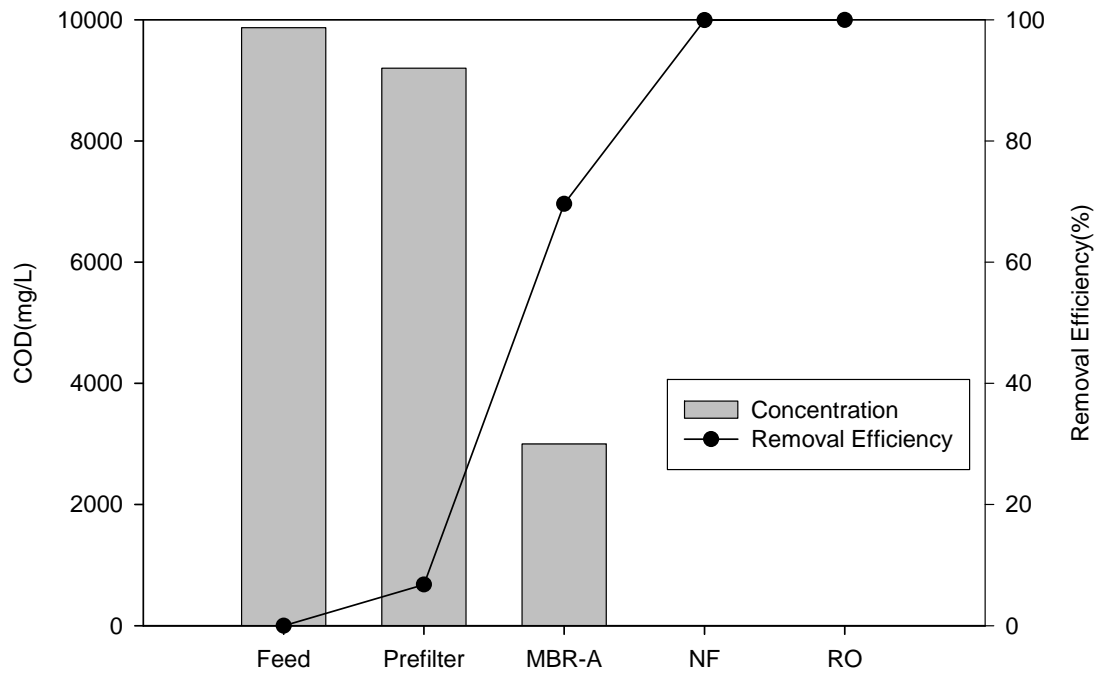


Fig. 25. Concentrations and removal efficiencies of COD by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.

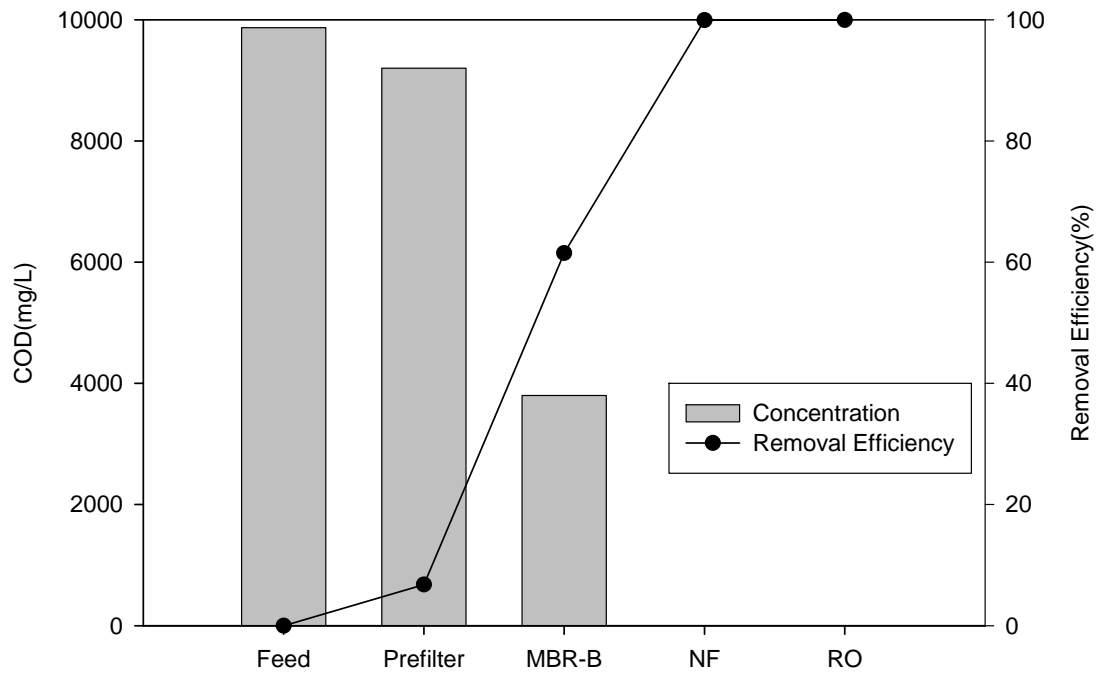


Fig. 26. Concentrations and removal efficiencies of COD by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.

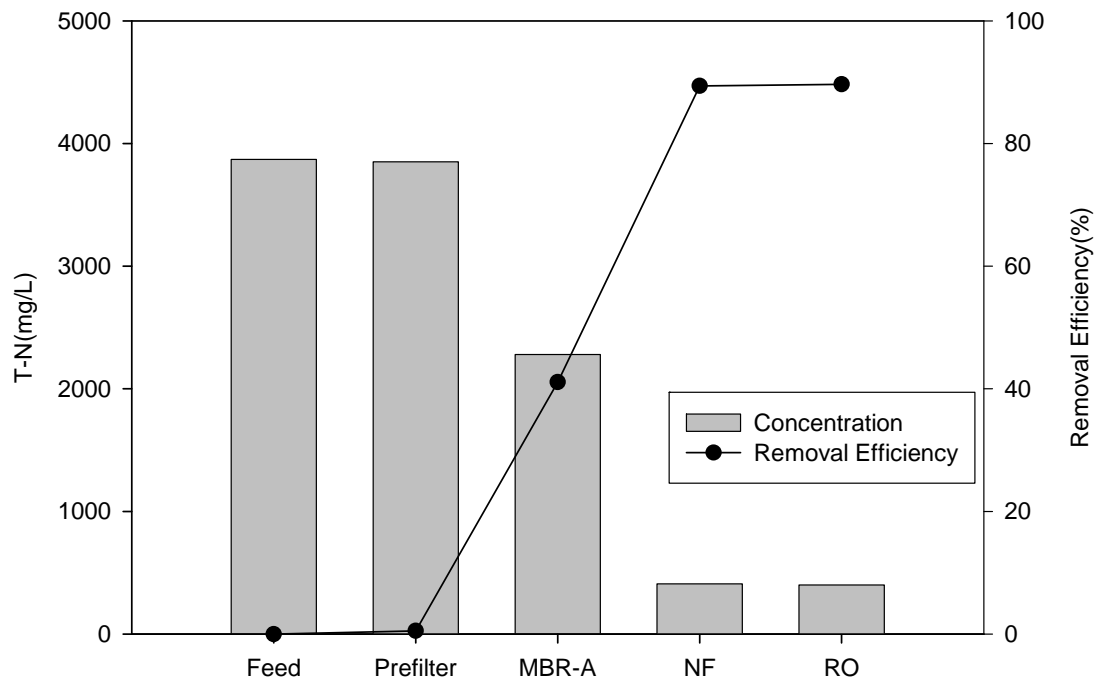


Fig. 27. Concentrations and removal efficiencies of T-N by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.

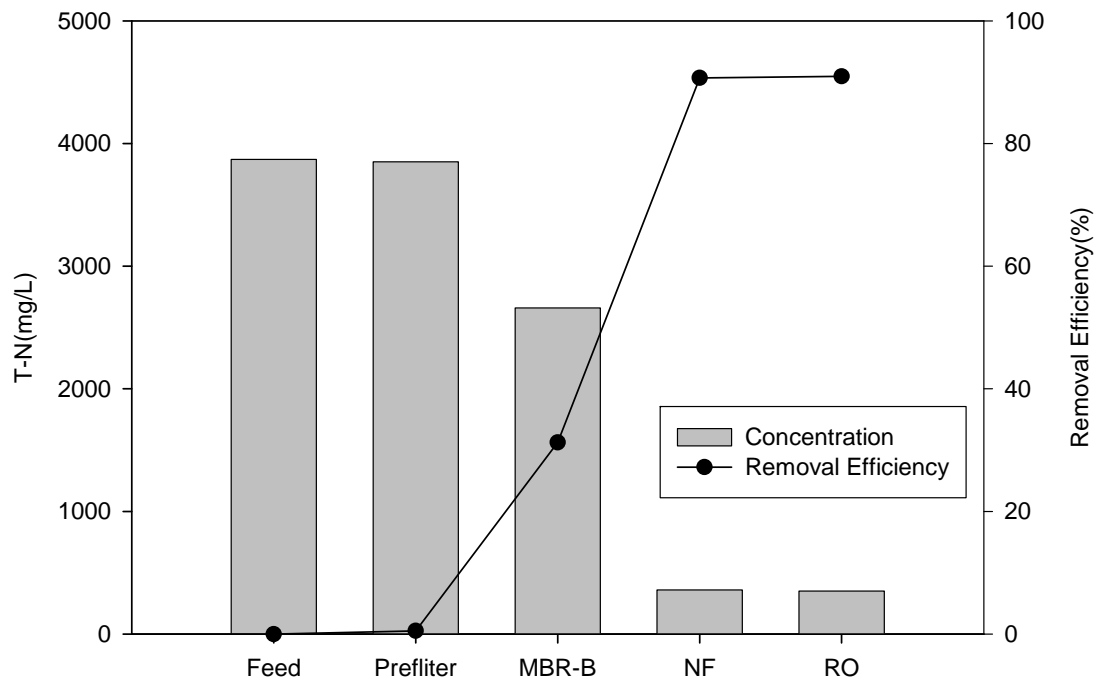


Fig. 28. Concentrations and removal efficiencies of T-N by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.

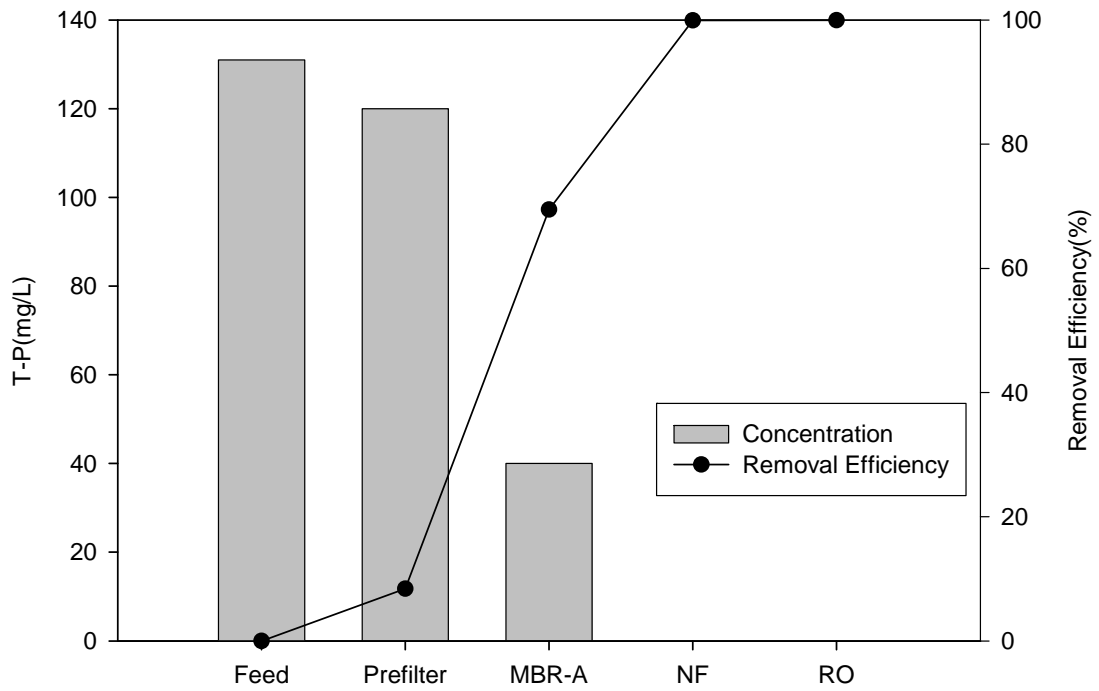


Fig. 29. Concentrations and removal efficiencies of T-P by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.

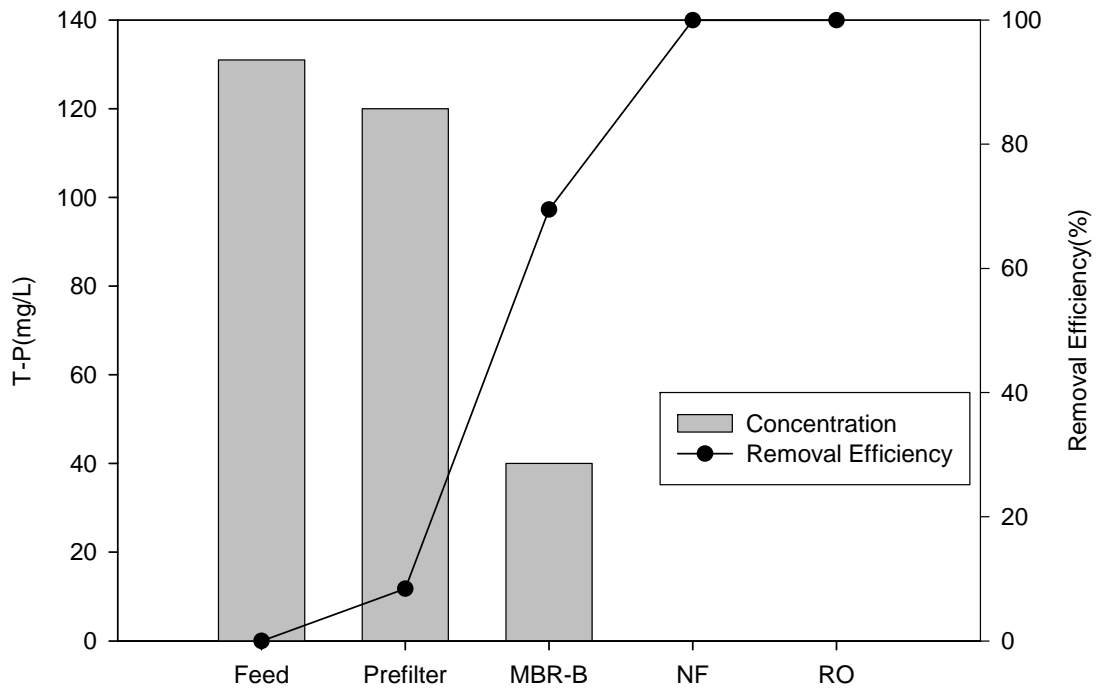


Fig. 30. Concentrations and removal efficiencies of T-P by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.

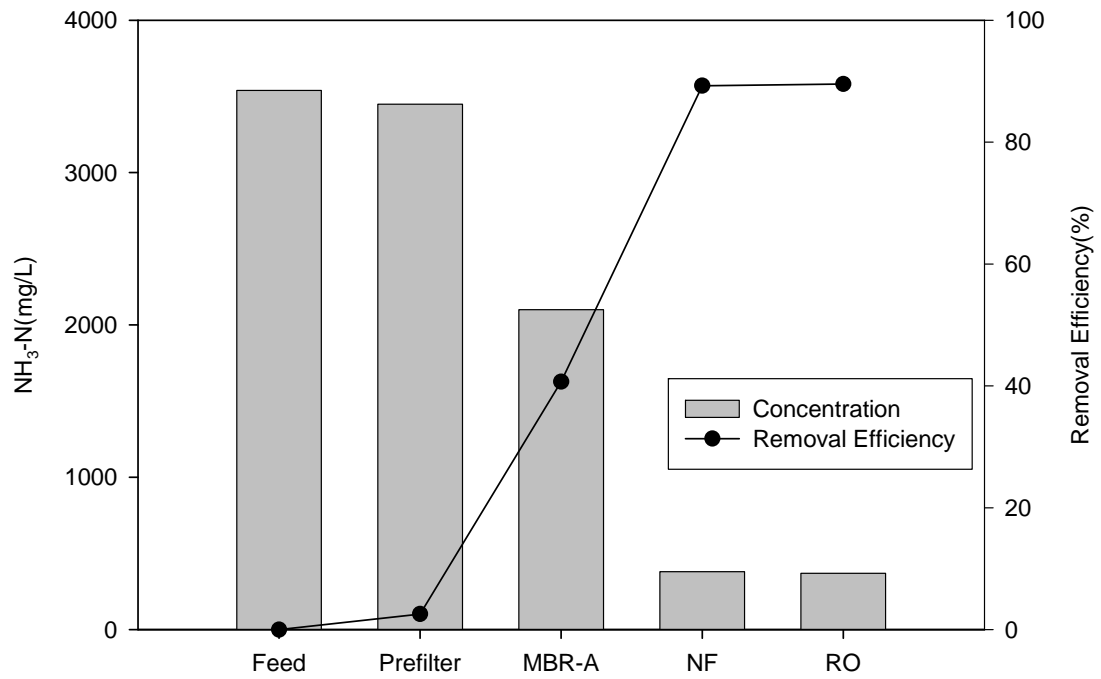


Fig. 31. Concentrations and removal efficiencies of NH₃-N by 1 μ m cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.

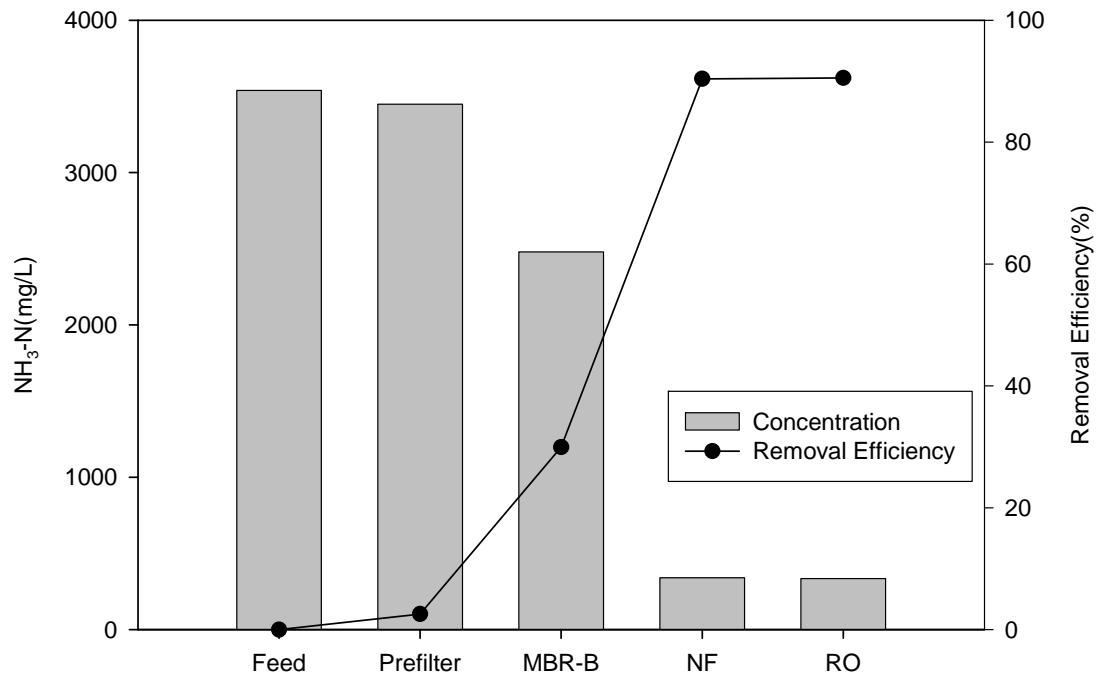


Fig. 32. Concentrations and removal efficiencies of NH₃-N by 1 μ m cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.

Table. 8. Concentrations and removal efficiencies by 1 μ m cartridge filter, MBR, NF, and RO process.

Item		Feed	Prefilter	MBR		NF		RO	
				A	B	A	B	A	B
COD	Con. (mg/L)	9,870	9,200	3,000	3,800	7	6	4	3
	R.E (%)	-	6.8	67.4	58.7	99.8	99.8	99.9	99.9
T-N	Con. (mg/L)	3,870	3,850	2,280	2,660	410	360	400	350
	R.E (%)	-	0.5	40.8	30.9	82.0	86.5	82.5	86.8
T-P	Con. (mg/L)	131	120	40	40	0.08	0.07	0.04	0.04
	R.E (%)	-	8.4	66.7	66.7	99.8	99.8	99.9	99.9
NH ₃ -N	Con. (mg/L)	3,540	3,450	2,100	2,480	380	340	370	335
	R.E (%)	-	2.5	39.1	28.1	81.9	86.3	82.4	86.5

※ Con. : Concentration, R.E : Removal Efficiency



Fig. 33. Photograph of filtrate and permeate by $1\mu\text{m}$ cartridge filter, MBR-A, NF, and RO process.



Fig. 34. Photograph of filtrate and permeate by $1\mu\text{m}$ cartridge filter, MBR-B, NF, and RO process.

V. 결론

본 연구는 축산분뇨 처리장(바이오가스 플랜트) 방류수(액비)의 고도처리에 적합한 공정을 도출하기 위한 기초 연구이다. 방류수(액비)를 고도처리하기 위하여 나노여과(nanofiltration) 또는 역삼투(reverse osmosis) 공정을 사용하였으며, 전처리공정으로서 정밀여과(microfiltration), 담체가 없는 MBR(membrane bioreactor)과 담체를 첨가한 MBR을 각각 적용하여 비교 하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 바이오가스 플랜트의 방류수(액비)의 총질소(T-N) 및 암모니아성질소(NH₃-N)의 평균 농도는 각각 3,870 mg/L 및 3,540 mg/L로 서로 유사하였으며, 방류수(액비) 중의 질소는 주로 암모니아성질소의 형태로 존재하였다.

2. MBR의 운전에서 담체(biomeida) 유무에 따른 COD, T-N, T-P 및 NH₃-N의 농도변화 및 제거효율의 큰 차이는 없었으나, 담체를 넣은 MBR의 TMP는 담체를 넣지 않은 MBR에 비해 매우 서서히 증가하였다.

3. MF에 의한 COD, T-N, T-P 및 NH₃-N의 제거효율은 각각 71.6%, 25.0%, 58.3% 및 18.0%이었고, MBR에 의한 제거효율은 각각 58.7%, 30.9%, 66.7% 및 28.1%이었다. 따라서 영양염류의 제거를 위해서는 MBR 공정이 MF 공정보다 효과적이었다.

4. 전처리공정으로 담체를 첨가한 MBR 공정을 사용한 경우, NF에 의한 COD, T-N, T-P 및 NH₃-N의 제거효율은 각각 99.8%, 86.5%, 99.8% 및 86.3%이었으며, RO에 의한 제거효율은 각각 99.9%, 86.8%, 99.9% 및 86.5%이었다.

5. MBR과 NF/RO 공정을 이용하여 처리한 축산분뇨 처리장 방류수(액비)의 최종 수질은 분뇨처리장 방류수 수질기준과 비교하였을 때, COD와 T-P는 방류수

수질기준을 만족하였으나 T-N은 수질기준에 부적합 하였다. 따라서 T-N에 대한 방류수 기준을 만족시키기 위해서는 MBR 공정에서의 조업 cycle 조정 등의 개선이 필요한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 박백균, 이종식, 조남준, 정광용, "벼에 대한 돈분뇨 액비의 시용량 및 시용시기 구명", 한국토양비료학회지, 제 34권, 3호 (2001).
2. 정광용, "가축분뇨 액비이용의 활성화 방안", 환경친화형 가축분뇨처리기술 심포지엄 (1998).
3. 김대회, "생물학적 처리공정 및 고도처리 공정에 의한 축산폐수처리에 관한 연구", 석사학위논문, 명지대학교 대학원, 서울, (2007).
4. 이호원, 허 목, "막분리공정을 이용한 분뇨처리 방류수의 고도처리", 대한환경 공학회지, 제20권, 4호 (1998).
5. 제주도, 제주통계연보, 제주, (2009).
6. 김용덕, "제주시 덜 부숙된 가축분뇨 액비 살포 강력 단속", 공감언론 뉴시스, 인터넷, 2011. 05. 26.
7. Eykamp, W. and Steen, J., "Ultrafiltration and Reverse Osmosis, Handbook of Separation Process Technology", Rousseau, R. W., John Wiley & Sons, New York, (1987).
8. 김완주, "양돈 슬러리의 액비화에 관한 연구", 석사학위논문, 한밭대학교 대학원, 대전, (2004).
9. 농촌진흥청, "축산분뇨 처리기술", 농촌진흥청, (2001).
10. 환경부, "가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률", 환경부, 2007. 10. 01
11. 한국막학회편, "막분리 기초", 자유아카데미, 서울, (1996).
12. 이호원, 안중호, 신용철, "분리막을 이용한 수처리", 제주물산업인재양성센터, 제주, (2012).
13. Baker, R.W., "Membrane Technology and Applications", John Wiley & Sons, Chichester, England, (2004).
14. Ventresque, C., Gisclon, V., Bablon, G., Chagneau, G., "An outstanding feat of modern technology: the mery-sur-oise nanofiltration treatment plant", Desalination, 131 (2000).

15. Ernt, M., Sacshse, A., Steinberg, C. E. W., Jekel, M., "Characterization of the DOC in nanofiltration permeates of a tertiary effluent", *Wat, Res*, 34(11) (2000).
16. Laine, J.M., Vial, D., Houlart, P., "Status after 10 years of operation overview of UF technology", *Desalination*, 131 (2000).
17. 문수형, "막분리 공정을 이용한 기능성 미네랄수의 제조에 관한 연구", 석사학위논문, 제주대학교 대학원, 제주, (2008).
18. Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Netherlands (1996).
19. 김승건, "막분리 공정을 이용한 분뇨처리장 방류수의 고도처리", 석사학위논문, 제주대학교 대학원, 제주, (1998).
20. 탁태문, 염경호, "막분리 기초-한외여과", 자유아카데미, 서울, (1996).
21. Fane, A. G., Fell, C.J. D., "A review of fouling and fouling control in ultrafiltration", *Desalination*. 62 (1987).
22. Bayer, H. V., K°Chinke, F., Marx, M., Schwerdtfeger, R., Schulten, D., Kaczmarczyk, G. and Kessel, M. "Flow controlled selective plasma ultrafiltration (SPU) with on line membrane regeneration by back flush techniques", *Trans. ASAIIO*, 29 (1983).
23. Rodgers, V. G. J., Sparks, R. E., "Reduction of membrane fouling in the ultrafiltration of binary protein mixtures", *AICHE Journal*, 37 (1991).
24. Bauser, H., Chemiel, H., Stroh, N., Walitza, E., "Control of concentration Polarization and fouling of membranes in medical, food and biotechnical applications", *Journal of Membrane Science*, 27 (1986).
25. Nikolov, N. D., Mavrov, V., Nikolova J. D., "Ultrafiltration in a tubular membrane under simultaneous action of pulsating pressures in permeate and feed soultion", *Journal of Membrane Science.*, 83 (1993).
26. 이호원, "분리막을 이용한 중수도 시스템에서의 막오염제어", *환경연구소논문집*, 제4권 1호 (1996).
27. E.H. Bouhabila, R.B. Aim, and H. Buisson, "Fouling characterisation in

- membrane bioreactors", Sep. Purif. Technol, 123 (2001).
28. 김승건, "침지형 평막결합 연속회분식 반응기를 이용한 폐수처리", 박사학위 논문, 제주대학교 대학원, 제주, (2012).
 29. S. Judd, "The MBR book : Principles and Applications of Membrane Bioreactor for Water and Wastewater Treatment", 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, (2011).
 30. Ueda, T., Hata, K and Kikuoka, Y., "Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor", Wat. Sci. Tech., 34(9) (1996).
 31. Nobel, R. D., "Membrane Separations Technology", Elsevier science, New York, (1995).
 32. A. L. Lim and R. Bai, "Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater", J. Membrane Science, 216, 279 (2003).
 33. 환경부, 수질오염 공정시험방법, 동화기술, 서울, (1992).
 34. 김승건, 이호원, 허 목, "한외여과와 활성탄 흡착에 의한 분뇨처리 방류수의 고도처리", 한국물환경학회지, 제15권, 1호 (1999).
 35. 김준규, 송인상, 오해석, 종지선, 정연규, "공동주택 단지 내에서 MF-멤브레인 과 고도산화처리를 이용한 잡배수(graywater) 재이용 시스템", 서울도시연구, 제9권, 1호 (2008).
 36. 이호원, 김승건, 이택관, "막결합형 연속회분식 반응기", 특허 제 10-1072530 호, 2011. 10. 05
 37. 조홍표, "막결합형 A²/O공법을 이용한 양돈폐수 중의 유기물 및 질소 제거에 관한 연구", 석사학위논문, 조선대학교 대학원, 광주, (2005).
 38. 오해석, 정연규, 안수정, 김희석, "분리막이 결합된 무산소·호기 공정을 이용한 낮은 C/N비를 갖는 돈사폐수의 고농도 유기물과 질소제거에 관한 연구", 대한환경공학회추계논문집 (2006).
 39. 김우정, 안대회, "고효율 생물막공정 및 후처리공정에 의한 축산폐수처리에 관한 연구", 대한환경공학회추계논문집 (2002).

감사의 글

새로운 시작에 대한 설렘과 두려움으로 시작했던 2년간의 대학원생활을 마치며 뒤돌아보니 제가 이 자리까지 올 수 있었던 건 주변의 많은 격려와 도움이 있었기에 가능한 일이라 것을 알게 되었습니다. 항상 받는 것에 익숙해져 있었기에 고마움을 모르고 지내었던 것 같습니다. 이 논문을 마무리하며 끊임없는 격려와 도움을 주신 많은 분들께 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

항상 부족한 제자였던 저에게 늘 힘이 되어주시고 끊임없는 사랑과 학문에 대한 열정, 믿음을 가르쳐주신 이호원 교수님께 진심으로 감사드립니다. 졸업 후에도 교수님의 가르침에 어긋남이 없는 제자가 되도록 노력하겠습니다.

또한, 저의 부족한 논문이 완성되기까지 많은 조언과 격려를 아낌없이 해주시고 심사를 맡아주셨던 현영진 교수님, 목영선 교수님께 감사드립니다. 그리고 끊임없는 관심과 가르침을 주신 이상백 교수님, 김민찬 교수님께 감사드리며, 졸업하기까지 많은 신경을 써주신 현주언니, 소정언니께 감사드립니다.

제가 실험실 생활을 시작하면서부터 옆에서 많은 관심과 도움을 주신 김승건 선생님께 감사드리고, 직장생활 속에서도 열심히 학문의 길을 뚫으시는 수형오빠, 힘든 실험을 하면서도 늘 웃으며 함께해 준 미현이와 상환이 그리고 지금은 각자의 꿈을 위해 열심히 달려 나가고 있는 승유오빠, 종우, 선영이에게도 고마움을 전합니다. 또 대학원 수업을 함께 들으며 많은 이야기를 나누었던 장두일 선생님, 은진이, 란영이에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다.

항상 곁에서 저의 모든 짜증과 투정을 받아주며 힘이 되어준 동현이, 늘 짜증 부리는 친구를 다독여주는 아람이, 친자매보다 더 끈끈한 애정을 갖고 있는 현정이, 그리고 바빠다는 이유로 연락도 못하고 만나지도 못했지만 항상 응원해 준 친구 선아, 은정, 안례, 아라, 혜림, 경선 그리고 많은 격려를 해주신 친척분들께도 감사함을 전합니다.

마지막으로 부족한 저를 끝까지 믿고 끊임없는 사랑과 믿음을 보여준 사랑하는 나의 가족 아버지, 어머니, 오빠께 진심으로 감사드립니다.