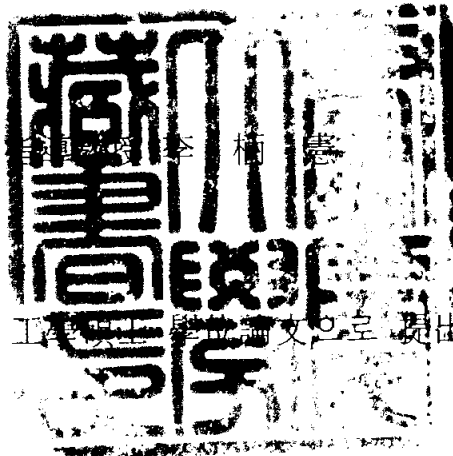


工学碩士: 學位請求論文

단일반응조에서 Microfilter를 이용한
고도 오·폐수 처리



이 論文을 工学碩士 學位請求論文으로 提出함.

2003年 02月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

黃 恩 珠

黃恩珠의 工學碩士學位를 認准함

2002年 12月 26日

主 審 理學博士 朴 清 吉



委 員 工學博士 姜 壬 錫



委 員 工學博士 李 柄 憲



Advanced Wastewater Treatment using single reactor with Microfiltration

Eun Ju Hwang

*Department of Environmental Engineering , Graduate School ,
Pukyong National University*

Abstract

Membrane bioreactor using submerged hollow fiber membrane was applied in laboratory scale to treat synthetic wastewater. The bioreactor was intermittently aerated to alternate anoxic/oxic condition while membrane filtration occurred during the aeration period in suction mode. The air bubble generated during period served two purpose; 1) supplying oxygen to the mixed liquor, 2) washing the membrane by creating turbulent flow around the membrane surface. Membrane fouling became severe every 30~60day operating but easily restored by back washing and chemical cleaning using NaOCl. The initial flux and suction pressure were maintained almost constant at 0.01-0.02 m³/m²/hr and 20cmHg. With 8hr of HRT and a very long SRT(67days), 98% of COD_{Cr} could be removed. In average removal efficiency for T-N and T-P were 80% and 53%, respectively. Ammonia were completely removed. Results from cycle studies revealed that 20~30minutes was required for complete denitrification.

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 문헌 연구	3
2.1 질소, 인 제거	3
2.2 분리막	8
2.3 Membrane Bioreactor(MBR) 공정	15
2.4 간헐포기공정	20
2.5 Activated Sludge Model	20
제 3 장 실험장치 및 실험방법	27
3.1 실험개요	27
3.2 시료의 특성	27
3.3 Microfilter 생물 반응조	28
3.4 반응조 운전방법	32
3.5 실험방법	35
제 4 장 결과 및 고찰	36
4.1 분리막의 특성	36
4.2 유기물 제거특성	40
4.3 질소 제거 특성	43
4.4 인 제거 특성	46
4.5 DO, pH 및 수질인자들의 거동	48
4.6 1cycle 거동의 실험결과로부터 모델링을 통한 미생물 성장속도 도출	50
제 5 장 결 론	55
감사의 글	56
참고문헌	57

List of Tables

Table 2.1 Characteristics of Membrane operation	11
Table 2.2 Sludge Production for Various Wastewater Treatment Process	16
Table 2.3 Stoichiometric matrix for ASM 2d for soluble components	22
Table 2.4 Stoichiometric matrix for ASM 2d for particulate components	23
Table 2.5 Dification and typical values for the kinetic parameters of ASM2d	24
Table 2.6 Dification and typical values for the kinetic parameters of ASM2d	25
Table 3.1 Composition of synthetic wastewater	27
Table 3.2 Characteristics of membrane	29
Table 3.3 Operational conditions of experimentation	33
Table 3.4 Analysis method of waste water treatment Standard Method (1997)	35
Table 4.1 The effluent quality and treatment efficiency of each RUN	42

List of Figures

Figure 2.1 Biochemical model of phosphorus and organic material under anaerobic and aerobic conditions	7
Figure 2.2 Separation ranges of the membrane processes	8
Figure 2.3 Diagram of two types of MBR	17
Figure 3.1 Schematic diagram of laboratory reactor	28
Figure 3.2 Type of Hollow fiber membrane	30
Figure 3.3 Operating patterns.	34
Figure 4.1 The variation of suction time in accordance characteristics of membrane	37
Figure 4.2 Variation of MLSS and MLVSS in the reactor	39
Figure 4.3 Variation of Flux during operation period	39
Figure 4.4 Variation of COD _{Cr} concentration with operating periods	41
Figure 4.5 The efficiency of COD _{Cr} from each RUN	41
Figure 4.6 Variation of NH ₄ ⁺ -N concentration with operating periods	43
Figure 4.7 The efficiency of NH ₄ ⁺ -N from each RUN	44
Figure 4.8 Specific nitrification rate of F/M ratio	44
Figure 4.9 Variation of TN concentration with operating periods	45
Figure 4.10 The efficiency of TN from each RUN	45
Figure 4.11 The removal efficiency of TP concentration with operating periods	46
Figure 4.12 The efficiency of TP from each RUN	47
Figure 4.13 Variation of DO, pH in HRT 12hr (Anoxic 30min, Oxidic 30min)	48
Figure 4.14 Variation of DO, pH in HRT 8hr (Anoxic 30min, Oxidic 50min)	49
Figure 4.15 Schematic of reactor for modeling	50
Figure 4.16 Comparison between observed and calculation COD _{Cr} concentration	52
Figure 4.17 Comparison between observed and calculation NH ₄ ⁺ -N concentration	53
Figure 4.18 Comparison between observed and calculation NO ₃ -N concentration	53

Figure 4.19 Comparison between observed and calculation $\text{PO}_4\text{-P}$ concentration ... 54
Figure 4.20 Comparison between observed and calculation O_2 concentration 54

제 1 장 서 론

소규모 하수도시스템에는 마을하수도에서 합병정화조까지 포함된다. 이 중에서 마을하수는 1993년 12월 UR협상 이후 농어촌 구조개선의 필요성에 따라 농어촌 하수 시설 설치사업을 착수하였고, 주로 “간이오수처리시설” 사업으로 추진되어 왔으나 비법정시설로서 구체적인 시설기준 없이 무계획적으로 환경부, 내무부, 농림부에서 각각 별도로 설치·관리되어 왔다. 그러다가 1996년 4월환경부에서 『마을하수도 업무편람』을 내면서 체계적인 사업시행과 유지관리를 위하여 마을하수도사업으로 통합관리하고 있다(하수도시설기준, 1997).

마을하수도 사업에 대한 추진현황은 중앙정부의 3부서에서 사업목적과 규모를 달리 하여 실시되고 있다. 즉 내무부에서는 농어촌 주거환경 개선을 위한 취락 구조개선사업에서 주로 20~50m³/d의 규모로 토양침윤트렌치방식을 채택하고 있으며, 농림수산부에서는 문화마을 조성을 위한 정주권 개발사업에서 100~500m³/d의 규모의 토양피복형 접촉산화법을 채택하고 있다. 또한 환경부에서는 상수원 수질보전사업에서 200~500m³/d의 규모의 장기폭기법을 채택하고 있다(하수도시설기준, 1997).

전국 대부분의 하수처리장이 현지의 지형 및 하수발생여건 등을 충분히 고려하지 못하고 거의 획일적으로 동일한 공정과 형태로 건설됨에 따라 지역특성별 최적시스템 면에서 미흡하다.

마을하수도의 문제점은 하수발생량 및 처리시설의 규모가 작아, 하수도법에 규정된 설차의 이행이 곤란하고 운영 관리 인력의 현장 상주도 곤란하다. 또한 하수 발생량 및 오염도가 지역 특성에 따라 상당한 차이가 있어 최적시스템 도출에는 우리나라 하수 특성과 지역별 특성을 반영하고, 운영관리 인력의 현장 상주가 곤란한 점을 고려할 때 운전이 쉬워야 하며 무인 운전이 가능하여야 한다(마을하수도사업 통합지침(개정), 2002).

산업이 발전하고 인구가 증가함에 따라 수자원의 오염 및 부족이 심화되고 이에 정부는 방류수 수질 기준을 급격히 강화시키고 처리수 재이용을 권장하고 있다(환경백서, 2001).

현재의 오수처리시설들은 현재의 방류수 수질 기준도 안정적으로 준수하기 힘들며 특히 부유물질 제거가 완벽하지 않다 .

이에 기존 생물학적 처리 프로세스의 최종단계로 사용되는 침전조를 대신하여 분리막을 사용하는 분리막 생물반응조(Membrane bioreactor, MBR)에 관한 연구가 30여 년 전부터 시작되었다(Smith, Jr. C. V *et al.*, 1969).

초기에 개발되었던 1세대 MBR은 분리막 자체의 성능이 열악하였을 뿐 아니라 교차흐름여과(Cross flow filtration)방식을 채택하였기 때문에 운전비용이 과다하고 경제적으로 상용화 실적이 미비했다.

그러나 1990년대에 들어 분리막의 성능을 개선하고 에너지 효율을 크게 높인 침지형 분리막(Submerged membrane)이 2세대 MBR에 채택됨으로써 MBR의 상용화가 이루어지게 되었다(K. Yamamoto *et al.*, 1989, C. Chiemchaisri *et al.*, 1993).

최근에는 질소제거를 할 수 없는 활성슬러지형 MBR의 단점을 보완하고자 A/O (Anoxic/Oxic)시스템의 폭기조에 침지형 분리막을 적용한 시스템이 연구되고 있다 (S.-H. Yoon *et al.*, 2000, T.Ueda *et al.*, 1996).

그래서 본 연구는 생물학적 반응조 내에 침지형 분리막을 설치하여 침지형 분리막의 특성을 찾고, 간헐 포기 방식으로 운전하여 무산소/호기 조건을 교차시킴으로써 유기물과 영양염류를 동시에 제거하는 공정에 관한 것으로 유입시점과 무산소/호기 상태의 시간 사이클, MLSS농도, 체류시간, 흡입시점 및 시간의 적절성을 평가 해 보고자 하였다.

제 2 장 문 헌 연 구

2.1 영양염류제거

2.1.1 질소제거

(1) 생물학적 질산화

하수나 폐수 내에 존재하는 주요 질소성분들은 단백질이나 요소 형태로 존재하고 있으며, 이러한 물질들은 미생물에 의해서 분해되어 아미노산으로 되며 이후에 암모니아성 질소로 전환된다.

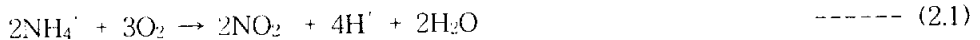
우선 첫 번째 단계는 $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 $\text{NO}_2\text{-N}$ 로 산화되며 질산화는 호기성 조건하에서 무기탄소를 이용한 독립영양 미생물이 암모니아성 질소를 산화질소로 전환하는 과정이다. 질산화는 관련 독립영양 미생물이 성장에 필요한 에너지를 암모니아의 산화로 부터 새로운 세포의 합성에 사용한다.

두 번째 단계는 $\text{NO}_2\text{-}$ 가 $\text{NO}_3\text{-}$ 로 전환되어지는 과정이다.

질산화 미생물은 토양미생물로부터 분리되는데 Rheiheimer (1988), Stensel과 Barnard (1992)등에 의하면 ammonia를 산화시키는 *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosopira* 등이 관여하며 최종적으로 $\text{NO}_2\text{-N}$ 을 $\text{NO}_3\text{-N}$ 으로 산화시키는 *Nitrobacter*, *Nitropira*와 *Nitrococcus*등이 있다고 하는데 폐수에서는 *Nitrobacter*와 *Nitrosomonas*가 우점한다고 하였다.

일반적으로 질산화에 대한 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

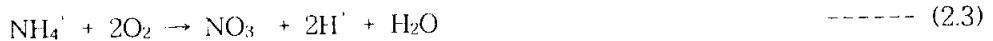
Nitrosomonas



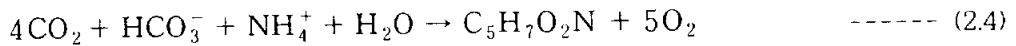
Nitrobacter



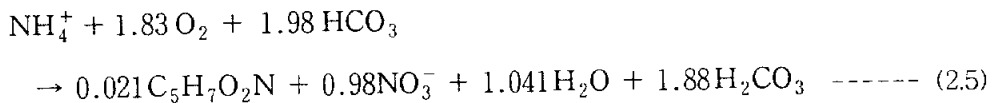
Total reaction



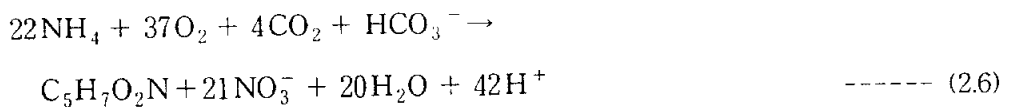
위의 식은 에너지 생성반응인데 이에 관여하는 미생물들은 이들 반응에서 생성된 에너지를 얻는 동안 암모니아성 질소 일부는 세포질로 동화되며 미생물 세포 합성 반응은 다음과 같다.



전체 총괄반응을 나타내면 아래와 같이 나타낼 수 있다.



(Metcalf & Eddy Inc. 1991)



암모니아성 질소가 질산염으로 산화시 필요한 산소량은 (2.1), (2.2) 식에서 4.75mg O₂/mg 암모니아성 질소(세포합성은 고려하지 않았음) 산소가 소모되며, 합성에 필요한 산소량은 4.18mg O₂/mg 암모니아성 질소이다(최희소, 1999).

그리고 식(2.6)은 암모니아가 산화되는 동안 많은 양의 alkalinity 가 소모되는 것을 보여주고 있다. 단위 mg NH₄-N이 산화될 때 약 7.14mg/L(as CaCO₃)의 alkalinity가 소모되는 것으로 알려져 있다. 도시하수의 유입수에 암모니아의 농도가 25 mg/L이며 모두 산화된다면 유출수의 alkalinity를 80mg/L(as CaCO₃)로 유지하기 위해서는 260mg/L alkalinity 가 필요하다. 어떤 폐수처리장에서는 질산화에 필요한 적절한 pH를 유지하기 위해 Lime 이나 soda ash를 주입할 필요가 있다.

생물학적 질산화 과정에 영향을 미치는 인자로 pH, DO, 온도 등이 있으며 NH₄-N의 농도가 증가할수록 최적 pH는 7.2~8.0이며 NH₄-N의 농도가 저농도일 경우 아질산균의 최적 pH는 7.2~8.8의 범위에 있다. *Nitrobacter* 가 pH 6.5에서 질산화율은 pH가 7.5의 60% 정도이다(Blum, 1991).

최근의 연구에서는 순치되지 않은 미생물을 이용한 연구에서 20℃, pH 6.9 일 경우 질산화율은 pH 7.0의 84% 정도인 것으로 보고 되었다(Antoniou *et al.*, 1990).

용존산소는 질산화과정에 필수적이다. Downing 과 Scragg(1995) 은 질산화가 일어나기 위한 최소 농도는 0.3mg/L 라고 보고하였다. Schoberl 과 Haworth(1964)의 실험에서는 1.0mg/L 이상의 농도에서 *Nitrosomonas*에 의한 질산화에 영향이 없었고 2.0mg/L 이상의 농도에서는 *Nitrobacter*의 질산화에 영향을 주지 않았다. 또한 1mg/L의 DO농도와 20~35℃의 포화농도에서 *Nitrobacter winogradski*의 증식율에 대한 연구도 이루어졌다. 1.0mg/L의 농도에서는 20, 23.7, 29, 35℃의 포화농도에서의 증식율이 79, 80, 70, 58% 정도의 값을 나타내었다. 활성 슬러지를 이용한 실험에서는 DO가 1.0mg/L 이상이면 질산화율은 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(Downing *et al.*, 1964).

Whurman(1963)의 연구에서는 DO농도가 4.0에서 7.0mg/L로 변할 때 질산화율은 변화가 없었으나 1.0mg/L에서는 이보다 높은 농도의 90% 정도의 질산화율을 보였다. Negel과 Haworth(1969)는 DO 농도가 1.0mg/L에서 3.0mg/L으로 높아지면 질산화율은 두배로 증가하는 것으로 보고하였다. 온도는 μ_{max} 값에 따라 변하며 온도의 범위는 넓은데, 그 범위가 매우 넓은 것은 다른 인자가 증식율에 영향을 미친다는 것을 보여주고 있다.

다른 인자들로서는 교반정도, 미생물이 플럭 크기, pH, 용존산소의 농도 등이다. 그러나 일반적으로 질산화 세균의 성장율은 8~30℃ 범위에서의 온도의 영향을 받으며 최적 온도는 약 30℃로 보고 있다.

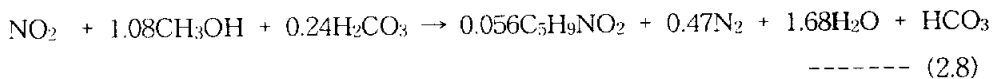
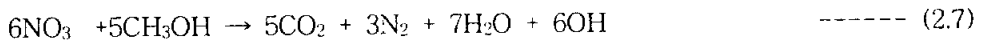
(2) 탈질

미생물이 유기물을 분해할 때 산소대신 질산성 질소를 최종 전자수용체로 사용하여 질산성 질소를 질소가스로 환원시키는 과정을 탈질이라고 한다. 이것은 DO와는 관련이 없이 일어나며 사용 가능한 암모니아가 존재하지 않을 때 일어난다. 반면에 이화는 호흡의 전자 체인과 관련이 있으며 $NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$ 의 순서를 따른다. 탈질에 관여하는 미생물은 많은 종이 있으나 *fungi*나 *algae*는 탈질능이 없다. 탈질은 종속영양 미생물이나 독립영양 미생물에 의해 일어날 수 있다.

종속영양 미생물로는 *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*,

Hypobacterium, *Moraxella*, *Neisseria*, *Paracoccus*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Spirillum*, *Vibrio* 등이 있으며, 이들 대부분은 질산뿐만 아니라 산소도 이용할 수 있으며, 질산과 산소가 없을 경우 발효를 일으킨다. 독립영양 미생물은 탄소원으로 유기탄소 대신 이산화탄소나 중탄산염을 이용한다. *Paracoccus denitrifier* 와 *Thiobacillus denitrifications* 는 각각 수소와 황화물을 전자공여체로 이용한다. 유기 탄소원이 존재한다면 이들 둘은 종속영양성으로 바뀔 수 있다.

탈질 반응은 다음 식으로 나타낸다.



위의 반응식에서 1g의 NO₃-N 는 탈질 과정에서 2.47g의 메탄올(3.7g의 COD)을 소비하여 0.45g의 세포가 합성되며 3.57g의 알칼리도가 생성됨을 알 수 있다. 또한 내생 호흡 반응에서 세포를 탄소원으로 하여 탈질이 진행되는 내생 탈질과정도 있다.

탈질반응은 영차반응 (Zero Order Reaction)으로 해석되는 것이 일반적이고 탄소원의 종류에 따라 탈질속도는 달라지는 것으로 알려져 있다.

호기성 상태에서 탈질속도는 0.006mg NO₃-N/mg VSS · day 으로 탈질 속도는 극히 적은 것으로 보고되고 있으므로 , 용존산소의 농도는 탈질에 영향을 끼치며 용존산소의 농도가 0.2mg/L 일 경우에는 용존산소의 농도가 0mg/L와 비교하여 탈질율은 약 50% 정도인 것으로 알려져 있으며 DO농도가 0.1mg/L 이상일 경우에는 탈질을 무시하는 것이 보통이다.

2.1.2 인 제거

활성슬러지의 세포내 인은 1.5~2.0%로서 동화에 의한 인 제거율은 도시하수의 경우 10~30%에 불과하다. 그러나 인을 함유한 폐수의 혐기조건과 호기조건을 부여하면 인을 과잉 섭취하는 미생물이 선별되어 혐기조건에서는 슬러지내의 인을 용출시키고, 호기조건에서는 인을 과잉 섭취하게 된다. 이렇게 생성된 슬러지의 인 함유량은 3~

8%까지 이르며, 인 제거율을 90% 이상까지 얻을 수 있다. 활성슬러지의 인 과잉 축적현상이 생물학적 기작에 기인하고 있다는 것을 최초로 밝힌 것은 Levin와 Shapiro(1965)에 의해서였다. Fuhs와 Chen (1975)은 *Acinetobacter*와 특히 Lwoffii 계통이 영양분으로서 acetate같은 단쇄지방산(short chain fatty acids, SCFAs)이 존재할 때, 세포내로 인을 과잉 섭취하는 미생물임을 확인했다. Osborn와 Nicholls(1978)은 *Acinetobacter*가 선택적으로 아세테이트를 세포내에 섭취하고 저장된 다중인산염을 에너지원으로 사용해서 phosphate를 액체상으로 방출하는데 Barnard에 의해 제안된 nitrate가 없는 혐기성 단계가 필요하다고 주장하였다. Fig. 2.1에서 보듯이, 섭취된 아세테이트는 세포내에 poly- β -hydroxybutyrate(PHB)의 형태로 저장되고 호기지역에 도달하면 PHB는 대사되어 orthophosphate를 섭취하기 위한 에너지원으로 사용된다.

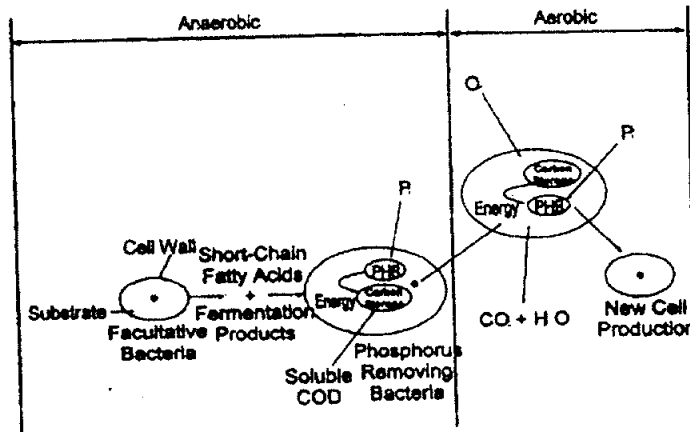


Figure 2.1 Biochemical model of phosphorus and organic material under anaerobic and aerobic conditions(Grady *et al.*, 1999).

2.2 분리막

2.2.1 분리막의 종류

현재 개발된 막분리 기술로는 정밀여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration), 나노여과(nanofiltration), 역삼투여과(reverse osmosis), 기체분리(gas separation) 및 전기투석 등이 있으며 공경의 크기 및 흡착, 막표면에서의 용해 및 확산 등의 분리원리를 응용하여 물질을 분리한다. Fig.2.1에 각 분리막 공경의 크기 및 분리가능범위에 대하여 나타내었다.

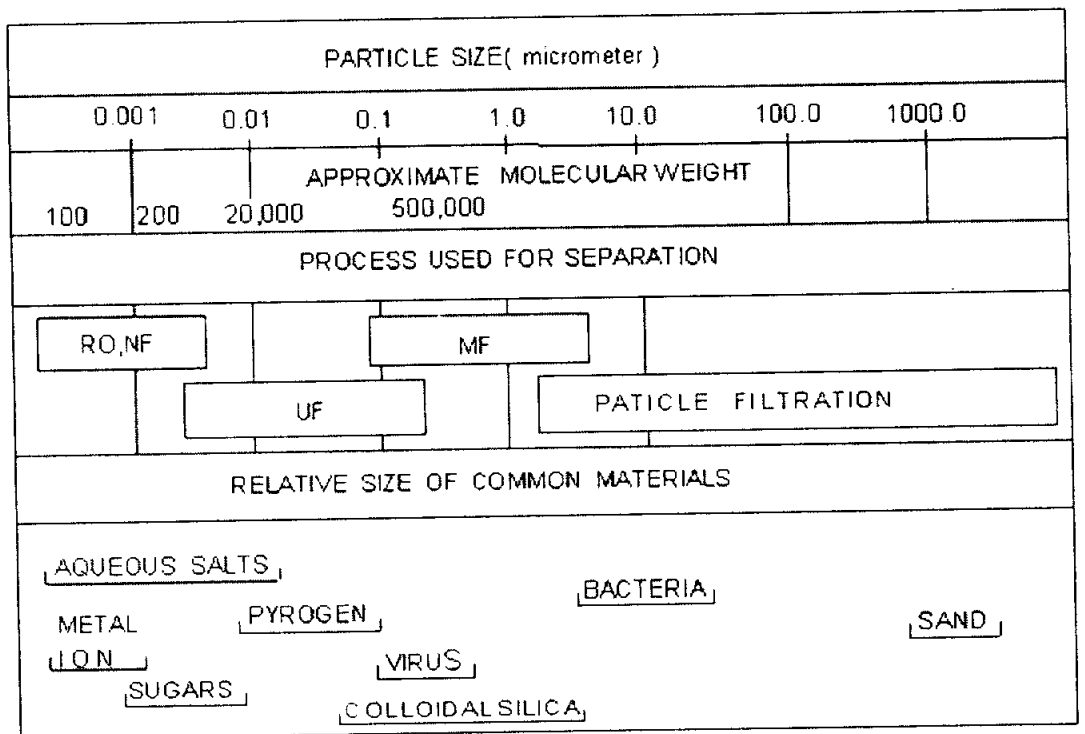


Figure 2.2 Separation ranges of the membrane processes.

1) 역삼투막(Reverse Osmosis, RO)

역삼투여과(RO)는 용액의 용매는 통과시키고 저분자량의 용질이나 염은 배제하도록 만들어진 막을 이용하여 분리하는 가압공정으로 적용압은 10~100bar이다. 고염도의 용액을 순수한 물로 분리할 때에 공정이 진행된다면 될수록 화학적 포텐셜의 차이에 의해 저농도쪽에서 고농도쪽으로의 물의 확산이 촉진되어 평형에 이르게 하려는 삼투압이 작용한다. 그러므로 고염도의 용액에서 순수한 물을 제조하기 위해서는 이러한 삼투압보다 더 크고 삼투압과 반대방향으로의 구동력이 작용해야 하고 이것이 경제성을 얻기 위해서는 적어도 삼투압의 2배 이상의 크기를 가져야 한다. 일반적으로 해수에 대하여 50~80bar 정도의 고압에서 운전되고 이때 95~99% 정도의 염의 제거가 가능하다(Mallevalle *et al.*, 1996).

폐수처리에 있어서 역삼투압 공정은 주로 저압 역삼투막법으로서 도시폐수, 석유화학공장, 전기화학공장, 화학공장, 펄프 및 제지공장, 섬유공장, 식품공장 등에서 배출되는 폐수처리 등에 이용되고 있다.

2) 나노여과(Nanofiltration, NF)

나노여과(NF)는 일반적으로 용질의 제거원리나 메카니즘은 역삼투와 유사하며 단지 역삼투보다 낮은 압력(5~20bar)에서 운전되며 한외여과보다 낮은 분획 분자량과 역삼투보다 낮은 이온 배제율을 갖는데, 주로 칼슘, 마그네슘, 철, 망간 등의 다가이온(multivalent ion)이나 소독부산물 생성물(disinfection by-products)의 전구물질이 되는 미량 유기물의 제거를 위하여 고안된 공정이다. 해수로부터 염을 제거하는데 이용되거나 합성유기물질(SOCs: synthetic organic compounds)의 제거능이 매우 뛰어나다. NF는 물의 연수화 및 소독 부산물 전구물질을 제거하는데 주로 이용되고 있으며 NF는 저분자 유기물질을 제거하는데 이용되고 있다. 제거 메카니즘은 체거름(Sieving), 확산(diffusion), 배제(size exclusion)에 의해 이루어지며, 용존성 유기물질이 주로 제거된다. NF는 $10^3 \mu\text{m}$ 의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며, RO는 수중에서 $10^3 \mu\text{m}$ 이하의 입경 범위를 가진 물질을 제거할 수 있다. 나노여과에서 1가 이온의 배제율은 상당히 낮은 관계로 삼투효과가 별로 크지 않아 역삼투보다 낮은 5~10bar 정도의 압력에서 운전되어 저압 역삼투(Low Pressure Reverse Osmosis)라고도 불린다. 나노여과에서는 다가 이온은 거의 대부분 제거되지만, 1가 이온의 제거율은 20~70% 정도로 90% 이상인 역삼투여과와 구별되며 유기물에 대한

분획 분자량이 200~500dalton 정도로 분획분자량이 10,000dalton 이상인 한외여과(UF)와도 구분된다(Mallevialle *et al.*, 1996).

3) 한외여과(Ultrafiltration, UF)와 정밀여과(Microfiltration, MF)

한외여과(UF)는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 10,000~100,000 dalton정도의 유기물에 대한 분획 분자량을 가지므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. MF는 탁도, 병원성 미생물 그리고 입자상 물질을 제거하는데 사용되나 고분자 물질은 배제되는 정도가 낮다. MF는 0.1 μ m 이상의 공극을 갖는 막을 이용하며, 주로 수중의 무기 콜로이드 입자들의 제거를 통하여 탁도를 감소시키기 위한 공정이다. UF는 10¹~10² μ m의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며, MF는 수중에서 10¹~1.0 μ m의 입경 범위의 물질을 제거할 수 있다. 모든 막 공정은 탁도 유발물질이나 병원성 미생물과 같은 오염물질을 배제할 수 있으나, 특히 한외여과막(UF)나 정밀여과 (MF)은 막 적용압력이 MF가 0.1~2.0bar이고, UF가 1.0~5.0bar로 매우 낮은 압력이 요구되어 비용측면에서도 경제성이 있다. MF와 UF의 제거 메카니즘은 체거름(sieving)에 의해 대부분의 입자성 물질이 제거된다. 특히 MF와 UF공정은 수처리 적용목적이 유사하며 적용압과 관련된 운전 인자가 유사하다. 또한 두 공정 모두 탁도를 0.1 NTU이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고 되고 있다(Olivieri *et al.*, 1991; Jacangelo *et al.*, 1991).

Table 2.1은 Reverse osmosis(RO), Nanofiltration(NF), Electrodialysis reversal (EDR), Ultrafiltration(UF), Microfiltration(MF)의 다섯 가지 막 분리 공정의 기본적인 특성을 나타내고 있는 것이다. Table 2.1에서는 음용수에서 규정되어 있는 기준 물질로서 병원성미생 (pathogen), 유기물(organic solutes), 무기물(inorganic solutes)로 간략히 구분하였으며, 무기물 지표로는 총 용존성 고형물(TDS), 총경도, 중금속과 다른 무기 오염물질을 포함한다. 유기물 지표로는 소독부산물(DBPs) 전구물질과 합성 유기물질(SOCs)으로 나누어 나타내었다. 용질 배제 mechanism은 size exclusion(sieving), diffusion과 charge repulsion의 세 가지로 크게 분류된다. 그리고 UF와 MF는 MWCO가 충분히 조밀하다면, 음용수 중의 원생동물의 대부분을 제거할 수 있으며 탁도나 미생물과 연관된 오염물질을 제거하는데 이상적이라 할 수 있다.

Table 2.1 Characteristics of Membrane operation (Taylor *et al.*, 1989)

Process	Mechanism	Exclusion	Regulated solutes rejected by process		
			<u>Pathogens</u>	<u>Organics</u>	<u>Inorganics</u>
EDR	C	0.0001 μ m	None	None	Most
RO	S,D	0.0001 μ m	C,B,V	DBPPs, SOCs	Most
NF	S,D	0.001 μ m	C,B,V	DBPPs, SOCs	Some
UF	S	0.001 μ m	C,B,V	None	None
MF	S	0.01 μ m	C,B	None	None

Mechanism: C=charge, S=size exclusion, D=diffusion

Pathogens: C=cysts, B=bacteria, V=viruses

Organics: DBPPs=disinfection by-product precursors, SOCs=Synthetic Organic Compounds

2.2.2 모듈의 형태

막 모듈의 구조와 설계에서 중요한 요인은 막 표면에서의 유체의 속도이다. 낮은 유속은 농도분극과 오염을 증가시키고 결과적으로 투과율이 감소하여 빈번한 세척이 필요하다. 따라서 선속도를 증가시켜 농도분극현상을 최소화하고 부유물의 축적을 감소시키는 흐름상태를 유지시켜야 한다. 더불어 막 면적이 커야 경제적이므로 막 모듈 제작 및 선택 시 두 가지 변수에 대한 고려가 있어야 한다.

(1) 관형(Tubular) 와 중공사형(Hollow-fiber)

- cylindrical geometry은 막 공극의 입경에 따라 달라지며, 입경범위는 다음과 같다.

- ① Hollow fibers, 0.5~2.5mm
- ② Narrow-bore tubes, 3~8mm
- ③ Wide-bore tubes, 10~25mm

Hollow fibers막 기술은 Cabasso(1980)에 의해 처음 고안되었으며, pore size는 유입되는 원수중의 가장 큰 입자성 물질의 크기에 의해 결정되며, 관의 내경(inside diameter)은 적어도 입자성 물질의 입경(particle diameter)의 10배는 되어야 한다.

관형막은 내벽에 다공성의 지지층을 형성하는 가장 간단한 형태의 모듈이며, 관형 모듈은 직경이 6~25mm이며, 처리에 통상적으로 사용되는 입경 범위는 13mm 정도이다.

이 모듈의 단점은 비 표면적(surface area/volume ratio)이 작고, 유량 부하량이 많을 때는 전력 소모량이 크며, 비용이 많이 들고 막의 모듈의 충전 밀도가 낮은 점을 들 수 있다.

장점으로는 다른 형태의 모듈에 비해서 부유 물질의 고농도 부하량에도 견딜 수 있으며, 세척(cleanup)이 용이하고, 막힘에 대한 저항력이 있어 이러한 단점을 극복할 수 있다.

(2) 나선형(Spiral Wound)

- 이 모듈의 형태는 처음 역삼투막을 위해 개발되었으나 현재는 한외여과막의 분야에도 사용되어지고 있다.

이 모듈의 특징은 자본비가 적게 들지만 상대적으로 쉽게 공극의 막힘(plugging)이 일어나는 단점이 있다. 일반적인 유입 공간(feed spacer)은 0.25~0.50 mm이며, 유입수의 탁도는 1 NTU이하이어야 한다.

(3) 평판형(Plate and Frame)

- 평막은 평판형모듈에 사용되는 것으로, 평판형 모듈은 Madsen(1977)에 의해 광범위하게 논의되어 왔다.

UF모듈의 충전밀도는 약 100에서 400m²/m³ 정도이며, 일반적으로 유입수(feed water)의 압력이 5~20bar로 제한되어 있다.

2.2.3 막의 재질 및 구조

소수성(hydrophobic) 재질은 친수성(hydrophilic) 재질에 비해 기계적 강도나 열적 안정성이 뛰어나다. UF막의 재질은 셀룰로오스 아세테이트나 아크릴레이트, 폴리술폰과 같은 합성중합체로 제조되어 진다. UF막은 MF막의 공극보다 작으며, 비결정질의 중합체가 주로 사용된다. 콜로이드성 물질이나 용존성 물질에 수중에 있는 경우 셀룰로오스와 같은 친수성 폴리머로 이루어진 막은 폴리술폰이나 폴리에테르술폰과 같은 재질의 소수성 막에 비해 오염(fouling)이 덜 일어나는 경향이 있다.

(1) Polysulphone(PS)

-가장 일반적으로 사용되는 막의 재질로서 폴리술폰은 다음과 같은 특징(Cheryan, 1986)을 지니고 있다.

- 넓은 pH범위를 가진다(pH 1~13까지 가능).
- 높은 온도에 대한 내열성을 가진다(약 75정도까지 가능).
- 산화제에 대한 저항이 있다(염소 농도: 50mg/ℓ 정도).
- 넓은 공극 범위를 가지며(1-20nm), 상용화되어 있는 모듈의 분획 분자량 범위는 1,000~500,000의 분포에 있다.

(2) Polyamide(PA)

- 넓은 온도범위에서 운전가능하고, flux생산율이 높다. 유기물질에 대한 배제능도 뛰어나고, 산이나 염기, 압력에 대한 저항력이 강하다.
그러나 소수성(hydrophobic)의 특징을 지니며, 염분(chlorine)에 민감하고, 표면에 거칠다.

(3) Ceramic.

- 합성중합체의 재질로 조제된 막과 비교할 때 세라믹막이 가지는 몇가지 장점으로
- 높은 압력에 대한 한계범위(2MPa)
- 다량의 flux를 얻을 수 있다.
- 고온에 대한 내열성을 가진다(약 140℃).
- 넓은 pH 범위 가진다(pH 1~14).

(4) Cellulose acetate(CA)

-자본비가 낮고 친수성(hydrophilic)의 특성을 지니며, 염분(chlorine)에 대한 저항력이 있으며, 표면이 윤이 나고 매끄럽다. 그러나 운전 pH는 4~7의 범위로 제한되어 있으며, 건조된 상태로 되어서는 안되며, 최대 운전 온도는 제한되어 있다.

2.2.4 농도분극현상과 fouling

엄밀히 구분하면 농도 분극(concentration polarization)현상은 막 오염(fouling)과 같은 의미로 사용하지 않으며, 농도 분극현상이란 유입수 중의 용질의 농도가 막표면에서 배제된 용질의 농도보다 낮을 때 농도구배가 형성되는데 이를 농도분극 현상이라고 한다. 용액이 막을 통과함에 따라, 막표면에서의 용질의 수평 흐름(convective

flow)이 유입수로 용질의 역 확산되는 힘보다 더 커지게 된다. 그 결과 막 표면에서의 용질의 농도는 증가하게 된다. 이러한 농도분극현상에 의해 일어나는 부작용으로 다음의 몇 가지가 있다.

- 1) 막표면에 삼투압(osmotic pressure)의 증가로 인해 flux의 감소를 초래하게 된다.
- 2) 막표면에 solute의 flux가 증가하게 된다.
- 3) 만약 막표면의 용질의 농도가 용해도를 초과하면, 용질의 침전물이 형성되어, 막의 공극의 막힘(pore plugging)을 초래하게 되고, 따라서 water flux가 감소하게 된다.
- 4) 막 분리 특성(properties)의 변화를 초래한다.
- 5) 즉, 위와 같은 단계를 거쳐 막 표면의 물질의 축적을 유발하고, 막의 공극의 막힘을 초래하여 water flux를 저감시키는 fouling이 일어난다.

이러한 농도 분극현상(concentration polarization)은 막표면의 용액의 농도와 유입 원수(bulk feed solution)의 농도가 균등하게 혼합되어 있을 경우, 이러한 농도 분극현상을 저감시킬 수 있다.

오염(fouling)에 따른 flux감소의 원인이 되는 mechanism으로 다음과 같이 분류할 수 있다.

- 1) 막 표면근처에서의 용질의 축적(gel polarization),
- 2) cake층 형성에 의한 농도분극층(concentration polarization layer)에서의 비가역적 오염,
- 3) 흡착/막표면의 용질 침적.

flux 감소 측면에서 보면, 가역적(reversible), 비가역적(irreversible)인 성분으로 분류할 수 있다.

초기 flux의 감소가 수력학적인 역세척과 같은 물리적 처리나 화학적 처리에 의해 회복될 수 없는 경우 비가역적 오염이라고 하며, 유기 화합물이나 무기 화합물의 흡착/침전과 관계되는 것이다.

비가역적인 오염의 정도는 소수성(hydrophobic) 막에서 낮은 pH, 높은 이온 강도(ion strength), 인산칼슘(calcium phosphate)이 충분히 용해되어 있는 원수의 경우, 등전점(isoelectric point) 부근보다 다소 큰 지점에서 일어나는 경향이 있었다.

2.2.5 압력에 따른 투과 flux 변화

초기에는 UF flux는 TMP가 증가함에 따라 선형적(linear)으로 증가하지만, 어떤 특정한 압력 즉 임계 압력(critical pressure)에 도달하게 되면, 더 이상 flux가 증가하지

않고 일정한 구간이 나타난다. 이때의 flux를 mass transport-limited flux라고 한다. 이러한 현상은 액상 경계면(fluid phase)에서의 물질전달의 영향(mass transfer effect)을 나타내 주는 것이며, 이는 막 경계면에 배제된 종들(rejected species)의 축적(buildup)에 의해 일어나는 것이다.

2.3 Membrane Bioreactor(MBR) 공정

2.3.1 MBR 공정의 특징

이 공정은 분리막을 최종 침전지를 대신하여 사용함으로써 최종 단계에서의 완벽한 고액분리를 가능하게 하고 다음과 같은 장점을 갖는다.

- 1) 생물반응조로부터 미생물 유출이 방지되므로 생물반응조의 농도를 고농도(10000-20000mg/L)로 유지 될 수 있다(이정학, 1999).
- 2) 고농도의 미생물이 유지되고 부유물이 완전히 제거되므로 처리수의 수질이 매우 양호하다. 일반적으로 도시하수 또는 저 농도 공장폐수의 경우 BOD 3mg/L 이하로 처리 할 수 있다(이정학, 1999).
- 3) 고농도의 미생물이 농도가 유지되므로 같은 유입수를 처리하는데 필요한 체류시간(hydraulic retention time, HRT)이 기존 공정의 50% 이하이다(이정학, 1999).
- 4) 일반 활성슬러지법의 경우 생물학적 상태에 따라 슬러지의 침강성이 변하므로 처리수의 수질변동이 과다하지만 MBR의 경우 생물학적 상태와 관계없이 처리수의 수질이 거의 일정하다(이정학, 1999).
- 5) 일반 활성슬러지법의 경우 침전조를 이용하여 오·폐수처리에 필요한 슬러지를 반송시키는데, 침전조에서의 산소농도가 매우낮다. 따라서 슬러지는 유산소 및 무산소 상태를 반복적으로 거치면서 유산소조에서의 활성이 감소한다. 그러나 MBR의 경우 산소가 고갈된 부분이 없으므로 슬러지의 활성이 항상 최대인 상태로 유지된다.
- 6) SRT(solid retention time)가 매우 길어서, 슬러지 자산화(auto-oxidation)가 유도되어 슬러지 발생량이 적다(W.Ghyoot *et al.*, 1999, M. Mayhew *et al.*, 1997). Table 2-2에서와 같이 MBR에서의 슬러지 발생은 일반 활성슬러지법의 1/2이하에 불과하다(Mayhew *et al.*, 1997).
- 7) 세균이나 바이러스의 대부분이 분리막에 의해 제거되어 별도의 소독공정이 최소화된다. 또 소독공정의 방해 요인으로 작용하는 입자가 처리수 중에 포함되어 있지 않으므로 소독에 의한 세균 및 바이러스 제거 효과가 크다.

8) SRT가 충분히 길어지기 때문에 질산화 미생물 등 성장 속도가 느린 미생물도 높은 농도로 유지하기 쉽다.

Table 2.2 Sludge Production for Various Wastewater Treatment Process

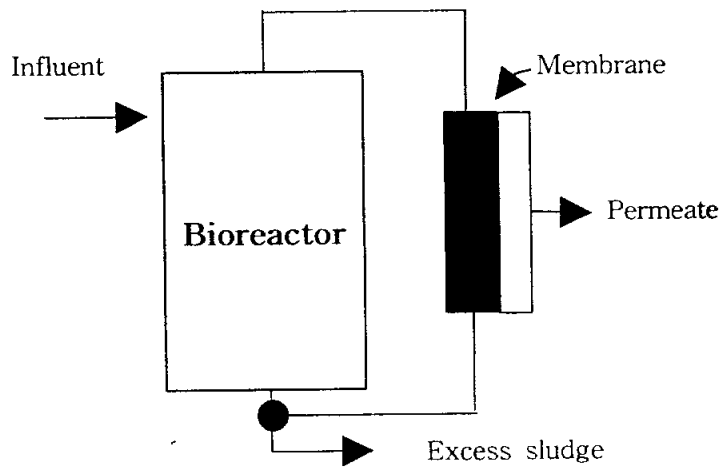
Treatment process	Sludge production (kg/kg BOD)
Submerged MBR	0.0~0.3
Structured media biological aerated filter(BAF)	0.15~0.25
Trickling filter	0.3~0.5
Conventional activated sludge	0.6
Granular media BAF	0.63~1.06

한편 MBR공정은 일반적인 처리 공정과 비교하여 다음과 같은 단점을 가지므로 미리 MBR 공정의 설계시에 이러한 단점을 반영해야 한다.

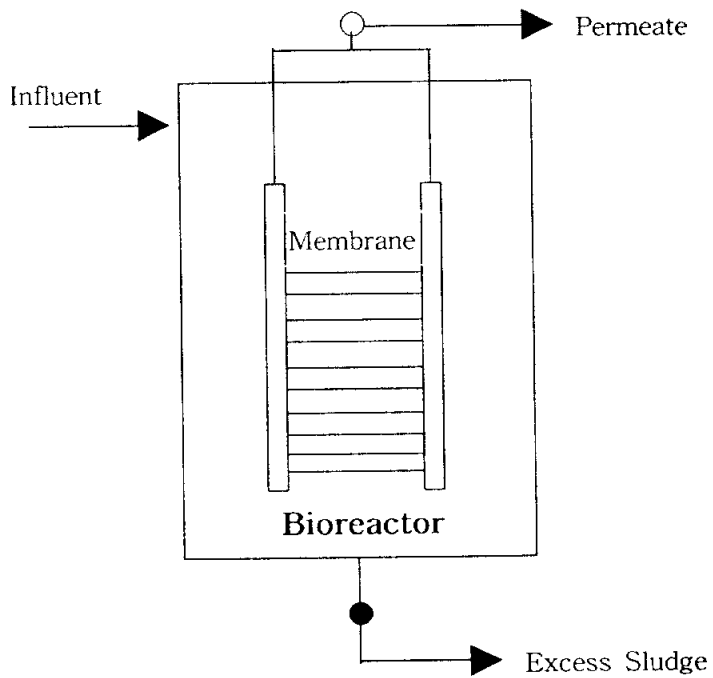
1) 슬러지 발생량이 적으므로 슬러지 제거시 함께 제거되는 무기 영양물질인 질소와 인의 제거율이 기존 생물학적 처리보다 낮다. 그러나 Al이나 Fe계 무기응집제를 사용할 경우 인의 제거율을 원하는 수준으로 낮출 수 있고, A/O형태의 MBR을 도입할 경우 질소 제거율도 높일 수 있다(S.-H. Yoon *et al.*, 2000).

2) 기존 생물학적 처리시스템의 경우 처리유량의 범위가 넓어 첨두부하에 대한 대처 능력이 크지만, MBR은 분리막의 오염 문제로 인하여 플럭스를 크게하는데 한계가 있으므로 설계유량을 넘어서는 오·폐가 유입될 때는 대처 능력이 떨어진다. 따라서 첨두유량에 대한 철저한 대비가 필요한데, 충분한 규모의 유량조정조를 설치하거나 첨두유량에 대비한 잉여 분리막 모듈을 설치한다.

3) 분리막 오염이 일정수준 이상 진행되면 처리 가능한 유량의 제한으로 잉여 오·폐수가 발생할 수 있다. 따라서 주기적인 여과압 확인, 폭기량 확인 및 분리막 세척 등을 통하여 급격한 여과압 상승을 방지하고 충분한 유량 조정조를 설치한다.



a) MBR equipped with cross-flow type membrane.



b) MBR equipped with submerged membrane.

Figure 2.3 Diagram of two types of MBR.

2.3.2 MBR 공정의 분류

막결합형 활성슬러지 공정은 분리막 모듈과 생물반응조를 결합시킨 것으로, 두 공정을 조합하는 방법에 따라 Fig. 2.3에서와 같이 크게 교차흐름 방식(crossflow type)과 침지형 방식(submerged type)으로 나눌 수 있다.

(1) 교차흐름 여과 방식 MBR

교차흐름방식의 경우 분리막 모듈이 생물 반응조 외부에 위치하는데 순환펌프를 사용하여 슬러지를 분리막 모듈로 이송시킨다. 모듈에 공급된 슬러지는 분리막 표면에 교차흐름(cross-flow)을 형성시킴으로써, 막 표면에 가해지는 전단응력(shear stress)을 이용하여 케이크 층의 형성을 억제한다(Fig. 2.3.a).

교차흐름 여과 장식을 이용한 MBR은 앞에서 설명한 일반적인 MBR 공정이 갖는 장단점을 모두 가지고 있으며 관형(tubular) 모듈과 같은 적절한 모듈을 사용할 경우 협잡물이 포함된 고농도의 슬러지에 대한 분리막의 저항성을 증가시킬 수 있다. 따라서 축산폐수 혹은 식품폐수와 같이 생물학적 산소요구량(biological oxygen demand, BOD)이 매우 높고 협잡물이 다량 포함된 폐수에 적용될 경우에도 비교적 안정적으로 운전될 수 있다. 그러나 운전 방식상의 한계로 다음과 같은 단점을 지닌다.

1) 분리막의 오염을 완화시키고자 분리막 표면에서의 유속을 크게 하기 위해 과다한 에너지가 소모된다. 일본의 경우, 1m³의 폐수를 처리하는데 소요되는 전력비는 전통적인 활성슬러지의 경우 0.3 kWh(H. Aya, 1994)인데 반해, 교차여과막을 이용하는 막결합형 활성슬러지 시스템에서는 효율적으로 설치해도 약 3-3.5kWh정도로 보고되고 있다.(K.Yamamoto *et al.*, 1989)

2) 분리막 모듈 및 순환에 필요한 펌프 기타 배관 등에 소요되는 비용이 침지형 공법에 비해 상대적으로 많다.

3) 교차흐름 여과에서는 오염을 방지하기 위해 분리막 표면에서 높은 유속을 유지해야 하므로 고용량 펌프가 필요한데, 이때 펌프의 임펠러 등에 의해 발생한 전단응력에 의해 미생물이 손상되어 활성이 떨어지고 미생물농도가 감소할 수 있다(C.F Seyfrid *et al.*, 1997. J.S. Kim *et al.*, 2001).

4) 펌프에 의해 발생한 열에 의해 폭기조의 온도가 상승하여 미생물의 활성도가 떨어질 수 있으므로 이것을 방지할 수 있는 적절한 설계가 필요하다.

이상과 같은 이유로 현재는 혐잡물이 다량 포함된 축산폐수나 기타 식품폐수를 제외한 일반적인 오수에는 침지형 막분리 시스템이 적용된 MBR이 널리 사용되고 있다.

(2) 침지형 막분리 활성슬러지 공정

교차흐름 방식 MBR이 갖는 한계점을 극복하고자, 최근에는 침지형 MBR시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 방법은 분리막 모듈을 포기조에 직접 침지시키기 때문에 순환펌프의 사용이 불필요하며 산기관을 통해 공급된 공기방울들은 미생물에 산소를 공급함과 동시에 상향류를 일으켜 분리막의 표면에 전단응력을 가하여 분리막의 오염을 방지한다(Fig. 2.3.b). 여과수는 흡입압력이 0.5bar이하인 조건에서 운전된다. 일반적으로 침지형 MBR에서는 플럭스를 낮게 유지함으로써 분리막의 오염을 방지한다. 중공사막의 경우에는 막의 설치밀도를 크게 할 수 있어 널리 사용된다. 그러나 경우에 따라서는 평판형 모듈이나, 세라믹 관형 모듈의 사용도 보고되어 진다(B. Gunder *et al.* . 1996, T. Ueda *et al.*, 2000).

일반적으로 미생물농도는 10000~ 20000mg/L 정도로 다른 공정들에 비해 매우높게 유지되며, 잉여 슬러지의 발생량이 적어 특별한 잉여 슬러지의 처리는 불필요하다. 침지형 MBR이 교차흐름 방식 MBR에 비해 갖는 장점은 다음과 같다.

1) 교차흐름 방식과 달리 고속의 막면유속이 불필요하므로 에너지 비용이 획기적으로 절감된다.(K. Yamamoto *et al.*, 1989) 또한 운전 압력이 불과 0.5bar 이하이므로 흡입펌프에 사용되는 에너지 소모가 매우 적다. Ueda 등은 평균 전력소모가 전통적인 활성슬러지 시스템의 경우 처리수 1m³당 0.2~0.3kWh 정도이며 교차흐름 방식 MBR의 경우 3~4kWh 정도 침지형 MBR인 경우 2.0kWh 정도로 보고하였다(T. Ueda *et al.*, 1996). 따라서 침지형 MBR이 교차흐름 방식 MBR보다 에너지 절감 차원에서 유리하다고 할 수 있다.

2) 교차흐름 방식 MBR에서 나타나는 미생물 활성의 감소가 없다는 것이다. 교차흐름 방식 MBR의 경우 여과수의 10~20배 정도의 농축수 순환이 요구되고, 또한 순환펌프의 사용으로 미생물이 과다한 전단응력이 가해져 미생물 floc의 파괴를 유발하며, 결과적으로 미생물활성을 저하시킨다(K.H. Choo *et al.*, 1996). Brockmann과 Seyfried는 혐기성슬러지와 활성슬러지의 교차흐름 방식 여과에서 순환펌프의 전단력에 의한 미생물 활성의 감소를 보고하였다. 이들에 의하면 고구마전분 표백폐수의 혐기성 소

화 시, 슬러지가 100kPa의 압력에서 하루 20회 펌프를 통과하는 조건에서 약 50%의 활성 감소가 일어났는데 혐기성 미생물의 활성 저하를 완화하기 위해서는 적절한 순환펌프의 선정과 낮은 막투과 압력을 유지함이 중요하다고 하였다. 그러나 침지형 MBR의 경우에는 순환펌프를 사용하지 않고, 중공사막을 포기조에 직접 침지시키므로, 전단응력을 최소화하여 미생물 군체의 파괴에 의한 활성저하가 나타나지 않는다.

3) 침지형 MBR의 경우 교차흐름 방식 MBR에 비해, 비교적 막오염의 진행없이 안정적인 운전이 가능하므로 분리막 세정에 소모되는 비용이 크게 감소하고 공정의 운영이 용이하다. 이것은 침지형 분리막의 경우 임계플럭스이하에서 운전되므로 막오염이 최소화되기 때문이다(P. Cote *et al.*, 1997). 따라서 침지형 분리막은 특별한 화학세정이 필요없이 장기간 운전이 가능한데, Ueda 등은 분리막을 세정하지 않고 225일 동안 막투과압력의 급격한 증가없이 도시하수 처리를 위한 MBR을 운전하였다.

2.4 간헐포기공정

SBR공정의 반응조건을 혐기/호기/무산소 조건으로 적절히 배분하여 운전할 경우 혐기조건에서 유기물 섭취와 인 방출이 일어나고, 호기조건에서는 섭취된 유기물의 산화와 인의 과잉섭취 및 질산화반응이 일어나며, 무산소 조건에서는 탈질산화 반응이 일어나 동일 반응기에서 유기물과 영양염류를 동시에 제거 할 수 있는 공정이다 (Alleman and Irvine, 1980).

2.5 Activated Sludge Model

1) Activated Sludge Model No.1 (ASM No.1)

1987년 International Association on Water Pollution Research and Control (IAWPRC) 의 생물학적 폐수처리 시설 설계운전을 위한 수학적 모델링의 연구 수행 그룹은 활성 슬러지 공정의 해석과 예측을 위한 국제 통용 모델인 ASM No.1을 소개하였다. 각 생물학적 처리 공정들의 처리수 수질에 있어 차이점을 보이는 이유가 각 공정들의 MLSS 농도와 전자 수용체의 종류에 의한 것임에 착안하였다. 그래서 ASM No.1은 전자 수용체와 MLSS의 변화에 따른 각 Substrate 양을 예측하였다.

전자 수용체를 변화시키기 위해서 Switching 기능을 적용하였는데, 그 항의 형태는 $So/(Ko+So)$ 로 나타낸다.

용존산소가 낮을 경우는 위의 항이 '0'에 가까워지므로, 산소의 영향을 거의 받지 않는 무산소 상태를 나타낸다. 반대로 용존 산소가 높다면 위의 항에서 K_0 가 무시되므로 산소의 영향을 받는 호기성 상태를 나타내게 된다. 이런 Switching 기능을 이용하여 연속적으로 이 반응이 일어나더라도 반응조의 조건에 따라 전자 수용체를 변화시킬 수 있게 된다.

Mass balance 는 COD로 나타내었으며, component는 용해성분(S_0)과 입자성분(X_0)으로 분류하였으며, 모델에 사용된 미생물로는 heterotrophic과 autotrophic이며 두 미생물을 이용하여 질산화 및 탈질 공정을 통한 질소 제거 거동을 나타내었다.

2) Activated Sludge Model No.2(ASM No.2)

1995년 IAWPRC의 생물학적 폐수처리 시설 설계운전을 위한 수학적 모델링의 연구 수행 그룹은 ASM No.1에 생물학적 인 제거와 화학적 인 제거 mechanism을 추가하여 ASM No.2를 소개하였다.

ASM No.1에서 나타내었던 생물학적 분해 가능한 용해성 유기물질을 S_s 로 나타내었으나, ASM No.2는 S_s 를 분리하여 S_f 와 S_A 로 나타내었다. 그러나 heterotrophic과 autotrophic 미생물에 의한 질산화 및 탈질 공정을 통한 질소 제거 거동은 ASM No.1과 동일하다.

인 제거 mechanism은 인 축적 미생물(X_{PAO})에 의하여 혐기상태에서 S_A 를 섭취하여 X_{PHA} 형태로 저장을 하고 X_{PP} 를 용해성분 PO_4 로 방출하고, 호기 상태가 되면 X_{PHA} 를 이용하여 반응조 내에 있는 용해성 PO_4 를 섭취하여 X_{PP} 형태로 저장하는 것으로 이를 통하여 반응조 내에 인을 제거시키게 된다.

3) Activated Sludge Model No.2d(ASM No.2d)

ASM No.2은 X_{PAO} 가 호기 상태에서 인을 축적시키는 mechanism이지만, ASM No.2d는 X_{PAO} 가 호기 상태에서 인을 축적시키는 mechanism 외에 무산소 상태에서 탈질 작용을 하여 질소를 제거하는 mechanism도 추가하였다.

그 외 ASM No.3, Mantis model, Reduced order model, VITUKI model 등이 있다. Table 2.3~6는 ASM 2d에 나타나 있는 것으로 각각 화학 양론 계수, 속도 방정식, 동력학 인자들이다.

Table 2.3 Stoichiometric matrix for ASM 2d for soluble components
(Mogens Henze, 1999)

		i Stoichiometric matrix for soluble components						
j	Process	Component	S _{O2}	S _{COD}	S _{NH4}	S _{NO3}	S _{PO4}	S _{ALK}
			express as>	O ₂	COD	N	N	P
Heterotrophic organism : X _H								
1	Growth on S _{COD}		-0.60	-1.60	-0.07		-0.02	0.021
2	Denitrification with S _{COD}			-1.60	-0.07	-0.21	-0.02	0.036
3	Lysis				0.031		0.01	0.002
Phosphorus accumulating organisms : X _{PAO}								
4	Storage of PHA			-1			0.40	0.009
5	Aerobic storage of PP		-0.20				-1	0.016
6	Anoxic storage of PP					-0.07	-1	0.021
7	Aerobic growth		0.60		-0.07		-0.02	-0.004
8	Anoxic growth				-0.07	-0.21	-0.02	0.011
9	Lysis of PAO				0.031		0.01	0.002
10	Lysis of PP						1	-0.016
11	Lysis of PHA			1				-0.016
Nitrifying organisms : X _A								
12	Aerobic Growth		-18.0		-4.24	4.17	-0.02	-0.60
13	Lysis				0.031		0.01	0.002

Table 2.4 Stoichiometric matrix for ASM 2d for particulate components
(Mogens Henze, 1999)

		i Stoichiometric matrix for Particulate components					
j Process	Component	X_I	X_H	X_{PAO}	X_{PP}	X_{PHA}	X_A
	express as>	COD	COD	COD	P	COD	COD
Heterotrophic organism : X_H							
1	Growth on S_{COD}		1				
2	Denitrification with S_{COD}		1				
3	Lysis	0.10	-1				
Phosphorus accumulating organisms : X_{PAO}							
4	Storage of PHA				-0.40	1	
5	Aerobic storage of PP				1	-0.20	
6	Anoxic storage of PP				1	-0.20	
7	Aerobic growth			1		-1.60	
8	Anoxic growth			1		-1.60	
9	Lysis of PAO	0.10		-1			
10	Lysis of PP				-1		
11	Lysis of PHA					-1	
Nitrifying organisms : X_A							
12	Aerobic Growth						1
13	Lysis	0.10					-1

Table 2.5 Process rate equations for ASM 2d(Mogens Henze, 1999)

j	Process	Process rate equation pj
Heterotrophic organism : X_H		
1	Growth on S _{COD}	$\mu_H \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{COD}}{K_S + S_{COD}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
2	Denitrification with S _{COD}	$\mu_H \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}} \cdot \frac{S_{COD}}{K_S + S_{COD}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_H$
3	Lysis	$b_H \cdot X_H$
Phosphorus accumulating organisms : X_{PAO}		
4	Storage of X _{PHA}	$q_{PHA} \cdot \frac{S_{COD}}{K_S + S_{COD}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PP}/X_{PAO}}{K_{PP} + X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
5	Aerobic storage of X _{PP}	$q_{PP} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_{PS} + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot \frac{K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}}{K_{IPP} + K_{MAX} - X_{PP}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
6	Anoxic storage of X _{PP}	$\rho_3 \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}}$
7	Aerobic growth on X _{PHA}	$\mu_{PAO} \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{PHA}/X_{PAO}}{K_{PHA} + X_{PHA}/X_{PAO}} \cdot X_{PAO}$
8	Anoxic growth on X _{PHA}	$\rho_7 \cdot \eta_{NO_3} \cdot \frac{K_{O_2}}{S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NO_3}}{K_{NO_3} + S_{NO_3}}$
9	Lysis of X _{PAO}	$b_{PAO} \cdot X_{PAO} \cdot S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$
10	Lysis of X _{PP}	$b_{PP} \cdot X_{PP} \cdot S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$
11	Lysis of X _{PHA}	$b_{PHA} \cdot X_{PHA} \cdot S_{ALK} / (K_{ALK} + S_{ALK})$
Nitrifying organisms : X_A		
12	Aerobic Growth of X _A	$\mu_A \cdot \frac{S_{O_2}}{K_{O_2} + S_{O_2}} \cdot \frac{S_{NH_4}}{K_{NH_4} + S_{NH_4}} \cdot \frac{S_{PO_4}}{K_P + S_{PO_4}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot X_A$
13	Lysis of X _A	$b_A \cdot X_A$

Table 2.6 Definition and typical values for the kinetic parameters of ASM2d
(Mogens Henze,1999)

Temperature	20°C	Units
Heterotrophic organism : X_H		
μ_H = Maximum growth rate on substrate	6.00	d^{-1}
η_{NO_3} = Reduction factor for denitrification	0.80	-
b_H = Rate constant for lysis and decay	0.40	d^{-1}
K_{O_2} = Saturation/ inhibition coefficient for oxygen	0.20	$g\ O_2\ m^{-3}$
K_S = Saturation coefficient for growth on COD	4.00	$g\ COD\ m^{-3}$
K_{NO_3} = Saturation/ inhibition coefficient for nitrate	0.50	$g\ N\ m^{-3}$
K_{NH_4} = Saturation coefficient for ammonium (nutrient)	0.05	$g\ N\ m^{-3}$
K_P = Saturation coefficient for phosphate (nutrient)	0.01	$g\ P\ m^{-3}$
K_{ALK} = Saturation coefficient for alkalinity (HCO_3^-)	0.10	$\frac{mole}{m^3}\ HCO_3^-$
Phosphorus accumulating organisms : X_{PAO}		
q_{PHA} = Rate constant for storage of X_{PHA} (base X_{PP})	3.00	$\frac{g\ X_{PHA}}{X_{PAO}}\ d^{-1}\ g^{-1}$
q_{PP} = Rate constant for storage of X_{PP}	1.50	$\frac{g\ X_{PP}}{X_{PAO}}\ d^{-1}\ g^{-1}$
μ_{PAO} = Maximum growth rate of PAO	1.00	d^{-1}
η_{NO_3} = Reduction factor for anoxic activity	0.60	-
b_{PAO} = Rate for lysis of X_{PAO}	0.20	d^{-1}
b_{PP} = Rate for lysis of X_{PP}	0.20	d^{-1}

Temperature	20°C	Units
b_{PHA} = Rate for lysis of X_{PHA}	0.20	d^{-1}
K_{O_2} = Saturation/ inhibition coefficient for oxygen	0.20	$g\ O_2\ m^{-3}$
K_{NO_3} = Saturation coefficient for nitrate, S_{NO_3}	0.50	$g\ N\ m^{-3}$
K_{NH_4} = Saturation coefficient for ammonium (nutrient)	0.05	$g\ N\ m^{-3}$
K_{PS} = Saturation coefficient for phosphorus in storage of PP	0.20	$g\ P\ m^{-3}$
K_P = Saturation coefficient for phosphate (nutrient)	0.01	$g\ P\ m^{-3}$
K_{PP} = Saturation coefficient for Poly-phosphate	0.01	$g\ X_{PP}\ g^{-1}X_{PAO}$
K_{MAX} = Maximum ratio of X_{PP}/X_{PAO}	0.34	$g\ X_{PP}\ g^{-1}X_{PAO}$
$K_{I,PP}$ = Inhibition coefficient for PP storage	0.02	$g\ X_{PP}\ g^{-1}X_{PAO}$
K_{PHA} = Saturation coefficient for PHA	0.01	$g\ X_{PHA}\ g^{-1}X_{PAO}$
Nitrifying organisms : X_A		
μ_A = Maximum growth rate of X_A	1.00	d^{-1}
b_A = Rate for lysis of X_A	0.15	d^{-1}
K_{O_2} = Saturation coefficient for oxygen	0.50	$g\ O_2\ m^{-3}$
K_{NH_4} = Saturation coefficient for ammonium (substrate)	1.00	$g\ N\ m^{-3}$
K_{ALK} = Saturation coefficient for alkalinity (HCO_3^-)	0.50	$mole\ HCO_3^-\ m^{-3}$
K_P = Saturation coefficient for phosphate (nutrient)	0.01	$g\ P\ m^{-3}$

제 3 장 실험장치 및 실험방법

3.1 실험개요

본 연구는 단일 반응조에 분리막으로 중공사막(Hollow Fiber Membrane)을 침지시켜 간헐포기 시킴으로써 유기물 및 영양염류의 제거와 막의 특성을 파악하기 위하여 수행되었다. 반응조는 완전혼합 간헐포기를 이용하여 Anoxic/Oxic의 시간변화와 HRT 및 MLSS를 변화해 가면서 유기물과 영양물질의 제거율과 막의 막힘의 운전인자 등을 살펴보았다.

3.2 시료의 특성

본 실험에 사용된 시료는 하수 수질과 유사한 인공 합성하수를 조제하여 사용하였다. 탄소원으로는 글루코스를 사용하여 CODcr 150~300mg/L, 암모니아성 질소는 염화나트륨을 사용하여 NH₄-N으로 35mg/L, 인산염 인은 인산칼륨을 사용하여 PO₄-P의 농도로 4mg/L로 COD : NH₄-N : PO₄-P의 비율로 대략 37.5~70 : 9 : 1로 하였다. 간헐포기 반응조에서 질산화에 필요한 알칼리도는 중탄산나트륨을 사용하여 약 250mg/L(as CaCO₃)로 주입하였다. 미생물 성장에 필요한 미량원소를 조제시 주입하였다. 유입수의 성상은 Table 3.1에 나타내었다.

Table 3.1 Composition of synthetic wastewater

Source	Item	Unit(mg/L)
Glucose	CODcr	150~300
NH ₄ Cl	NH ₄ ⁺ -N	35
KH ₂ PO ₄	PO ₄ ³⁻ -P	4
NaHCO ₃	Alkalinity (as CaCO ₃)	250

3.3 Microfilter 생물 반응조

3.3.1 반응조의 설치

본 실험의 간헐 포기 반응조는 Fig. 3.1에 장치의 모식도를 나타내었다. 간헐 포기 반응조는 아크릴을 사용하여 직사각형의 용적이 15ℓ로 만들고 유효용적은 10L에 중공사막을 침지시켰다. 분리막인 중공사막의 특성은 열연신법으로 폴리에틸렌 (Polyethylene) 중공사막 표면을 친수성(Hydrophilic) 코팅 처리된 막으로 막 면적이 0.2m²이며, 단위 막의 외경은 0.45mm, 내경은 0.35mm이고, 막의 흡입기공 크기는 0.1 μm이다. 막의 특성은 Table 3.2와 Fig. 3.2에 나타내었다.

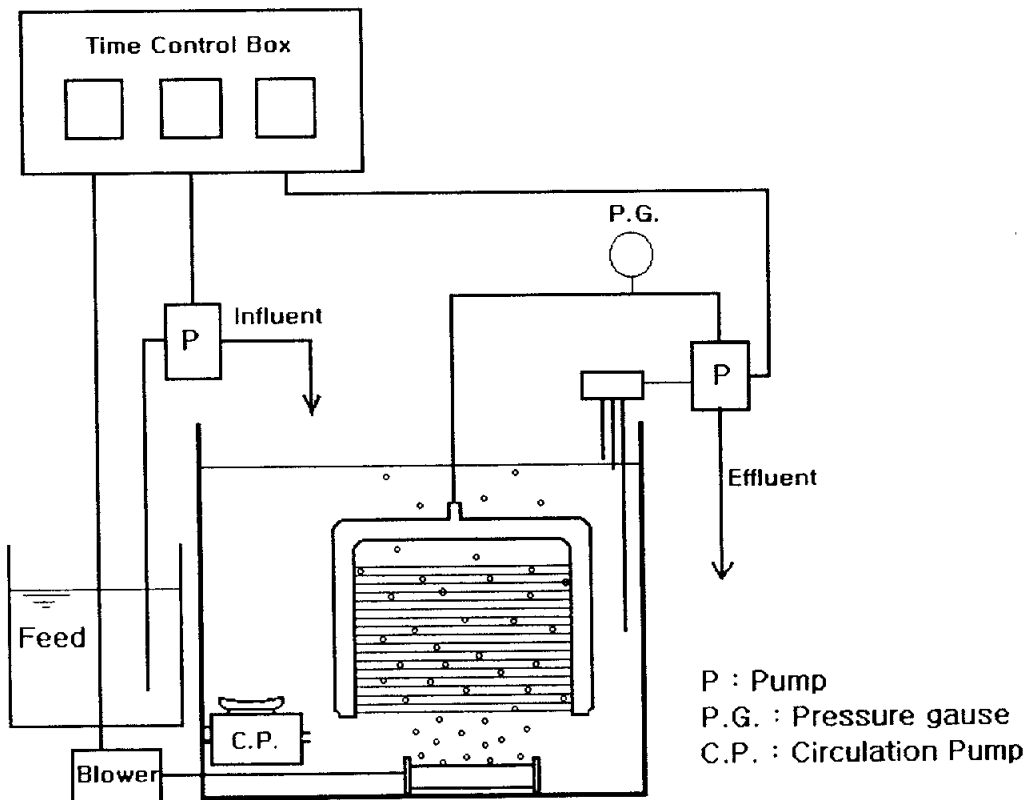


Figure 3.1. Schematic diagram of laboratory reactor.

Table 3.2 Characteristics of membrane

Item	Specification
Material	Polyethylene(PE)
Surface Characteristic	Hydrophilic(Permanently)
Surface area	0.2m ²
Inner diameter/Outer diameter	0.35/0.45 mm
Pore size	0.1μm
Operation Diff. Press.	less than 40kPa(29 cmHg)
Material of Parts	Pipe
	Sealant
	ABS Resin
	Polyurethane
Operation Temp(°C)	< 40
Effective Flux (m ³ /m ² .day)	0.3 ~ 0.5

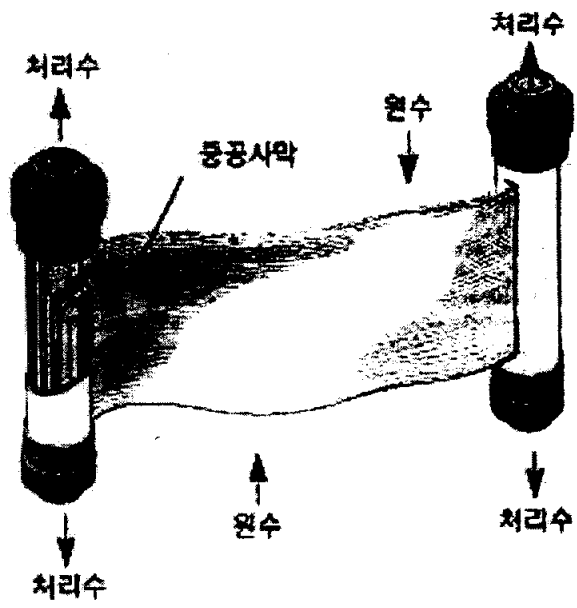


Figure 3.2 Type of Hollow fiber membrane.

중공사막은 내압 용기가 필요하지 않고 직접 생물 반응조 내에 침적시켜 흡입 펌프로 여액을 흡입 여과시키므로 전량 여과가 가능하고 운전에 필요한 동력비가 매우 적은 것이 특징으로 Filtering 방식도 가압 여과방식에서 흡인 여과방식 및 공기 세정방식을 채택하여 가압 여과시 보다 설비의 용량을 감소시켰고, 흡인시 공기 세정을 겸함으로써 지속적인 막 면의 오탁물 퇴적을 억제해 fouling 문제를 최소화 하였으며, 분리막의 역세는 방류조의 처리수를 일정시간 동안 분리막으로 역공급하였다. 반응조 내 교반은 수중 순환 펌프를 사용하였으며 유량은 1300L/h이다. 공기 주입은 Air Pump로 산기석을 통하여 하였다. 생물 반응조 내에 일정 수위를 조절하기 위해 수위 조절 센서를 설치하였으며, 생물반응조의 체류시간은 유입펌프를 조절하여 일정량 유입되도록 한다. 막에 의한 유출은 유입되는 유량과 동일한 유량을 여과할 수 있도록 조절한다. 간헐 유입, 간헐 포기 및 간헐 여과를 위하여 Time control box에 연결하여 setting한다.

3.3.2 분리막 세정방법

분리막을 정상적으로 가동시에는 약 6개월에 1~2회정도의 약품세정을 실시하는 것이 바람직하다. 약품세정의 기간이 너무 길거나 MLSS농도의 상승, 브로아의 고장 등 예측할 수 없는 사태로 부착물의 압밀화가 진행된 경우에는 폭기조로부터 막을 꺼내서 약품세정을 실시해야 한다.

(1)약품세정의 실시 시기

표준으로 초기차압이 시스템가동시의 안정초기 차압보다 20cmHg 상승했을 시점, 차압상승의 경향이 나타났을 경우에 신속한 세정이 양호한 세정 회복성을 얻을 수 있다.

초기차압이 30kPa을 넘고 나서 약품세정을 실시했을 경우 세정회복율이 매우 나쁘게 되는 경우가 있다.

(2)조작순서

1. 흡인라인을 빼내고 막 유닛을 포기조로부터 꺼낸다.
2. 막 유닛을 옆으로 누이고 고압수로 부착오니를 제거한다.
3. 막 유닛을 침적할 세정조에 약액을 넣어둔다.(약액 NaOCl 5000mg/L)
4. 막 유닛을 세정조에 완전히 침적시킨다.
5. 그대로 12시간이상 방치한다.(30~40℃정도로 가온하면 보다 세정효과를 높일 수 있다.)

6. 세정조로부터 막 유닛을 꺼내서 충분히 물 세정을 해서 약액을 제거한다.
7. 흡인라인을 접속해서 포기조로 다시 넣는다.
8. 운전을 재개하여 막간차압이 저하한 것을 확인한다.

3.4 반응조 운전방법

간헐 주입과 간헐 포기 및 간헐 유출장치를 통하여 영양소를 제거하고 침지형 분리막을 통하여 MLSS의 농도를 증가시켜 처리시간을 단축하면서도 안정적인 유출수의 수질을 얻을 수 있도록 하였다.

또한 무산소 및 혐기구간에서 폐수와 미생물의 접촉과 혼합을 위해 수중 순환 펌프로 반응조 내의 혼합을 지속적으로 유지할 수 있도록 하였다.

MLSS 3000mg/L에서 8000mg/L로, 무산소/호기 시간을 15분/15분, 30분/30분, 30분/50분으로하고 HRT는 12시간에서 8시간으로 운전하였으며 Feed time per cycle은 15분에서 30분으로 유출은 15분에서 30분으로 운전하였으며 반응조의 온도는 25 ±5℃ 정도로 운전하였다. MLSS 8000mg/L에서는 일정하게 유지하기 위하여 sludge를 wasting 시켰다. 안정화된 상태에서 최적의 영양염류 제거율을 위한 여러 가지 조건을 달리하여 실험하였는데 운전조건을 보면 Table 3.3과 같다.

Table 3.3 Operational conditions of experimentation

Operation parameter	Run1	Run2	Run3	Run4
HRT	8hr	12hr	12hr	8hr
Flow rate	30 ℓ /d	20 ℓ /d	20 ℓ /d	30 ℓ /d
Operation time per cycle	60min	80min	80min	80min
Anoxic/Oxic	30min/30min	30min/50min	30min/50min	30min/50min
Feed time per cycle	20min	20min	20min	20min
Feed flow rate	63ml/min	56ml/min	56ml/min	83ml/min
Suction time per cycle	30min	30min	30min	30min
MLSS	8000	8000	6000	6000

각 cycle에 따른 변화는 fig. 3.3과 같다.

Run1

	0	10	20	30	40	50	60
air	off			on			
Inf.	on		off				
Eff.	on	off			on		

Run2, Run3, Run4

	0	10	20	30	40	50	60	70	80
air	off			on					
Inf.	on		off						
Eff.	off					on			

Figure 3.3 Operating patterns.

3.5 실험방법

본 실험에 사용된 모든 항목은 수질오염공정시험방법(수질편)에 수록된 분석방법에 따라 분석하였으며, 이 방법에 수록되지 않은 분석항목은 Standard method(20th, 1997)에 의해 분석하였다. 다음 Table 3.4는 각 수질항목에 대한 분석 방법을 요약 정리하였다.

Table 3.4 Analysis method of waste water treatment

Items	Experimental methods
NH ₄ ⁺ -N	Ammonia-selective electrode method using known addition
NO ₃ ⁻ -N	Ion Chromatography (Dionex co. ltd. DX-100)
NO ₂ ⁻ -N	Ion Chromatography (Dionex co. ltd. DX-100)
T-N	UV adsorption method
PO ₄ ⁻ -P	Ion Chromatography (Dionex co. ltd. DX-100)
T-P	Ascorbic acid method
COD	Potassium dichromate reflux method
SS	Total solid dried at 103~105°C
Alkalinity	Potentionmetric titration method
pH	Electrode method
DO	Electrode method

제 4장 결과 및 고찰

4.1 분리막의 특성

4.1.1 분리막 특성에 따른 흡입시간의 변화

분리막의 제품에 따른 처리특성을 비교하기 위해 수리학적 체류시간 및 반응조내 미생물 등의 외부조건을 동일하게 하고 막의 단위면적당 일정 수량을 처리하는데 소요되는 흡입시간을 매일 측정하였다. 두 회사의 제품별 흡입시간 변화는 Fig. 4.1에 나타내었다. A, B사의 1.0L를 흡입하는데 소요되는 단위면적당 흡입시간은 실험초기 각각 $224\text{sec}/\text{m}^2 \cdot \text{L}$ 및 $165\text{sec}/\text{m}^2 \cdot \text{L}$ 가 소요되어 큰 차이를 보이지 않았다. A사 제품의 분리막의 경우 초기 $224\text{sec}/\text{m}^2 \cdot \text{L}$ 로 소요되는 흡입시간이 약 20일 경과 후 $430\text{sec}/\text{m}^2 \cdot \text{L}$ 가 소요되어 초기 흡입시간의 2배 정도로 늘어나 분리막의 역세가 필요하였다. B사 제품의 분리막은 운전기간 약 40일에 $276\text{sec}/\text{m}^2 \cdot \text{L}$ 가 소요되어 초기 흡입시간과 큰 차이를 보이지 않았으나, 40일 이후 흡입시간은 급격히 증가하여 45일 경과 후에 $675\text{sec}/\text{m}^2 \cdot \text{L}$ 가 소요되어 역세가 필요한 것으로 나타났다. A, B사 분리막의 역세 후 흡입시간은 각각 $272\text{sec}/\text{m}^2 \cdot \text{L}$, $168\text{sec}/\text{m}^2 \cdot \text{L}$ 로 나타나 초기 흡입시간을 거의 회복하여 역세 후 분리막을 사용하는데 큰 문제가 없는 것으로 나타났으며, A사의 분리막보다 B사의 분리막이 역세한 후 초기상태의 flux로 회복이 양호한 것으로 나타나 B사 막을 사용하여 실험을 하였다.

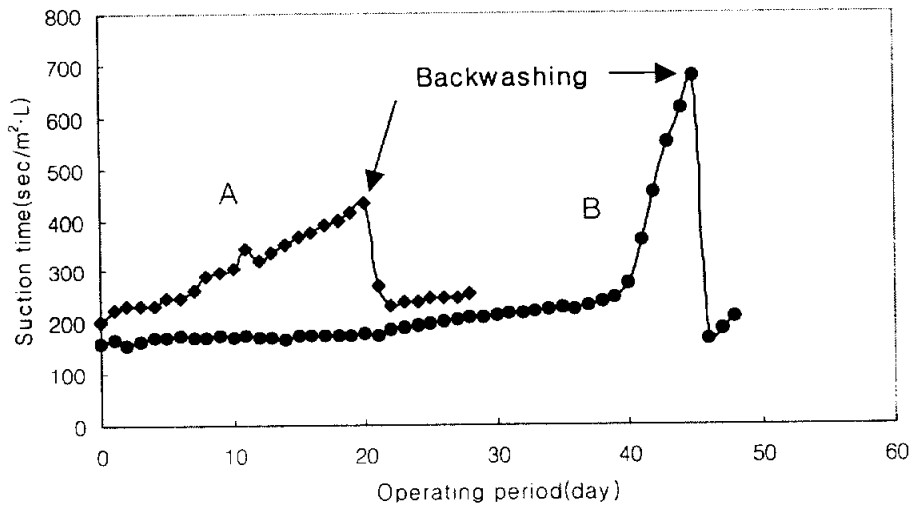


Figure 4.1 The variation of suction time in accordance characteristics of membrane.

4.1.2 미생물농도에 따른 플럭스 및 압력변화

침지형 분리막 반응기내의 MLSS와 MLVSS의 운전기간내의 농도변화는 Figure 4.2에 나타내었으며 MLSS중 MLVSS의 상대적인 비는 0.80 ± 3 정도로 거의 일정한 값을 보였다. 운전기간 중에 MLSS를 8000mg/L로 유지하기위해 150mg/L를 인발하여 폐기시켰다. 미생물농도를 3000mg/L에서 8000mg/L로 변화시키면서 플럭스를 측정한 결과는 Fig. 4.3에 나타나있으며 플럭스는 $0.01-0.02 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 로 유지시켰다. Fig. 4.3에서 1~6번의 수는 역세 시점이며 3번에서는 화학 세정을 동시에 행했다. Flux가 한 cycle동안 유출하여야 할 양보다 작아졌거나 압력 게이지로 초기 20cmHg보다 15cmHg 이상 초과하였을 경우에 역세를 실시하였으며, 180일 운전하는 동안 6번의 역세를 실시하였고 그 중 한번은 약품세정을 동시에 행하였다. 역세 이후에는 초기 압력으로 회복되는 것을 확인 할 수 있었으며 약품 세정 후에는 역세 기간이 다소 길어졌다. MLSS가 3000mg/L에서 MLSS가 6000mg/L로 점차 증가시켰을 경우 유효 초기 플럭스에서 최종 플럭스로 진행되는 속도가 빨라졌다. 다시 말해서 역세주기가 점점 짧아졌다. 이는 생물 반응조 내의 미생물 농도가 높아질수록 막 표면에서의 포기에 의한 전단력의 영향이 약해지고 이에 따라 막 오염물질의 back transfer가 작아지기 때문이다. Yamamoto 등(1989)도 MLSS가 높은 반응조에서는 막 Fouling현상이 빨리 일어나게 되며 주기적인 막 세척이 이루어져야 한다고 했으며, Shimizu 등(1996)은 침지형 막분리 반응조를 이용한 연구에서 정상상태의 플럭스는 미생물 농도의 제곱근에 반비례한다는 보고를 하였다.

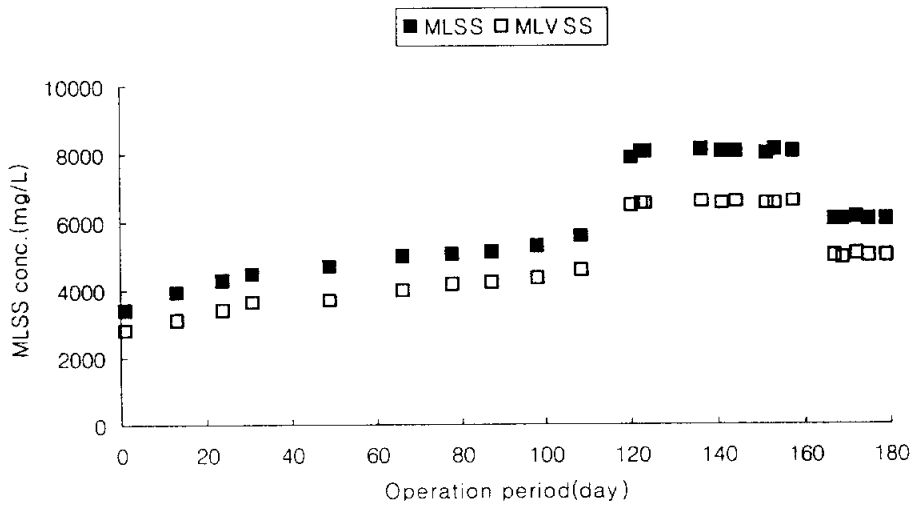


Figure 4.2 Variation of MLSS and MLVSS in the reactor.

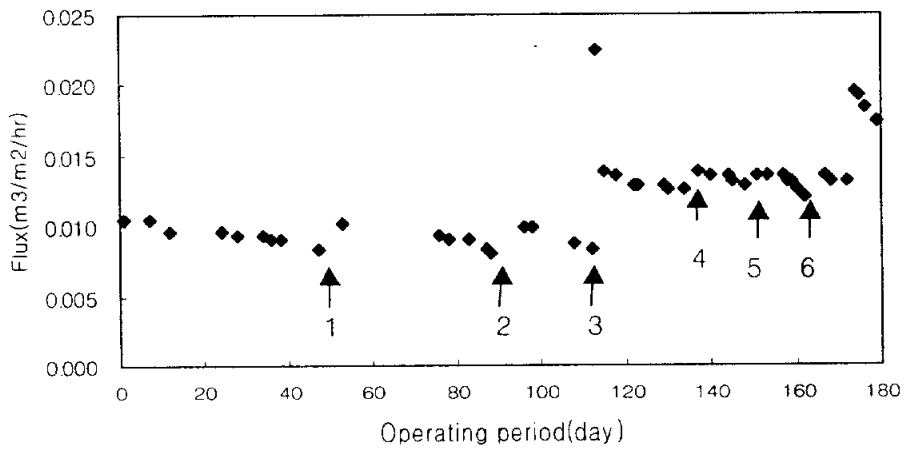


Figure 4.3 Variation of Flux during operation period.

4.2 유기물 제거특성

운전 기간중에 각 주기내의 시간 cycle은 다음과 같았다. 원수 유입시점을 원점으로 하며 처음 15~20분 동안 원수가 유입되고, 무산소기간은 30분, 폭기는 30~50분 그리고 흡입에 의한 유출수의 분리는 호기 끝부분 20~30분 동안에 이루어졌다. 흡입식으로 운영된 중공사막의 초기 플럭스는 $0.01\text{ m}^3/\text{m}^2\text{hr}$ 로 맞추었고 그때의 초기흡입압력은 15 cmHg 였다. CODcr 농도 $150\sim 300\text{ mg/L}$ 의 합성폐수를 8~12시간의 수리학적 체류시간으로 침지형 막분리 반응기를 운전한 결과, CODcr의 제거효율은 Fig. 4.5 그리고 Table 4.1과 같이 나타났다. Fig. 4.3에 나타내었듯이 운전시작 후 100일까지는 미생물 확보를 위해 wasting없이 운전을 수행하였다. 미생물 양의 증가와 함께 안정적인 처리수를 얻었다. 이때 제거효율은 90%정도를 나타내었다. 운전일수 100일경 MLSS가 8000 mg/L 로 운전을 수행하였을때 유기물 제거의 효율은 95% 이상으로 나타났고 그 후 MLSS를 6000 mg/l 로 운전하였을 안정적인 유기물 제거효율을 보였다. Fig. 4.4에 서처럼 각 조건별 CODcr제거율은 MLSS별, HRT별 큰 차이 없이 95% 이상의 제거효율을 보였다.

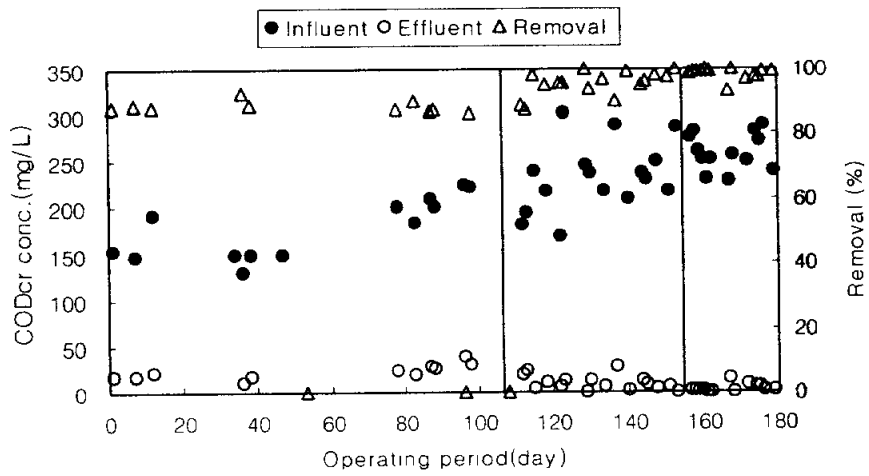


Figure 4.4 Variation of CODcr concentration with operating periods.

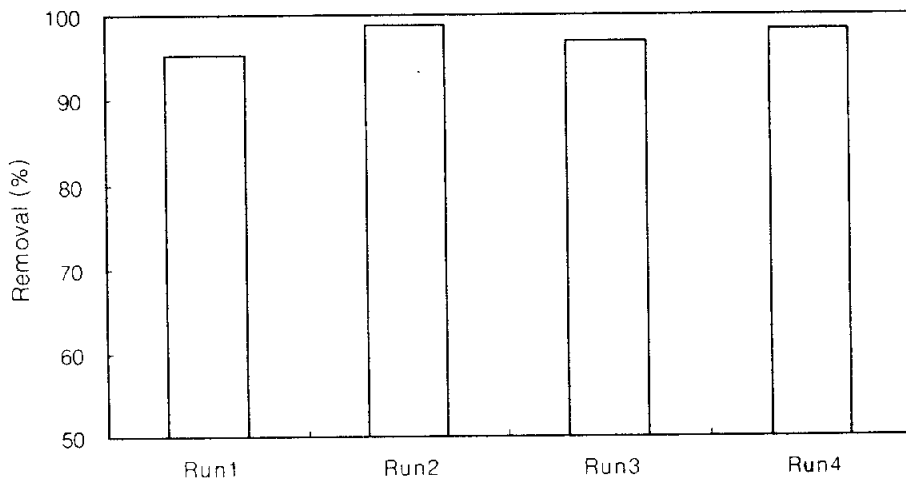


Figure 4.5 The efficiency of CODcr from each RUN.

Table 4.1 The effluent quality and treatment efficiency of each RUN

Parameter	Run1			Run2			Run3			Run4		
	Inf.	Eff.	%	Inf.	Eff.	%	Inf.	Eff.	%	Inf.	Eff.	%
pH	7.50	7.11		7.47	7.08		7.41	7.07		7.38	7.10	
COD _{Cr}	233.1	11.1	95.2	255.7	3.2	98.7	251.0	7.9	96.9	271.6	4.3	98.4
NH ₄ -N	28.9	0.9	96.9	36.3	0.5	98.6	36.8	0.1	99.7	35.3	0.2	99.4
NO ₂ -N		3.8			2.0			0.0			0.0	
NO ₃ -N		5.5			8.8			9.0			9.4	
TN	48.9	7.1	85.4	56.0	9.0	83.9	64.6	13.9	78.5	53.5	11.1	79.3
PO ₄ -P	3.7	3.0	18.9	3.7	2.6	29.7	4.0	1.9	52.5	4.1	2.0	51.2
TP	4.3	3.1	27.9	4.2	2.7	35.7	4.0	1.9	52.5	4.1	1.9	53.7

* Average data.

* % : Efficiency, Inf : Influent, Eff : Effluent.

* The unit of all item is mg/ℓ except pH

* Run1 : HRT 8hr, MLSS 8000mg/L; Run2 : HRT 12hr, MLSS 8000mg/L;

Run3 : HRT 12hr MLSS 6000mg/L; Run4 : HRT 8hr, MLSS 6000mg/L.

4.3 질소 제거특성

암모니아성 질소의 제거특성은 Fig. 4.6에 나타낸 것처럼 운전조건과 상관없이 평균 97% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 이는 1 cycle에서 호기시간을 30분, 50분으로 준 것이 충분한 질산화가 이루어진다는 것이며, Fig. 4.7에서는 운전조건별 암모니아성 질소제거율을 나타낸 것으로 동일한 미생물농도에서 체류시간이 길수록 높았으며, F/M비별 비질산화율(Specific Nitrification Rate : SNR, mg NH₄-N/g MLVSS · hr)은 Figure 4.8에 나타낸 것 같이 0.45에서 0.91mg NH₄-N/g MLVSS · hr로 나타났다. SNR은 F/M비가 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈으며, 이는 유입수의 유기물 농도가 높을수록 질산화가 빠르게 진행된다는 것으로 여겨진다. Fig. 4.9에는 T-N제거율을 나타내었다. Table 4.1에 나타내었듯이, 1 cycle 전체의 T-N제거 속도로 볼 때 8시간에서는 0.065kg TN/m³ · d, 12시간에서도 0.052kg TN/m³ · d 로 Fig. 4.10에서 나타났듯이 미생물 농도가 증가할수록 T-N 제거효율도 증가하였다.

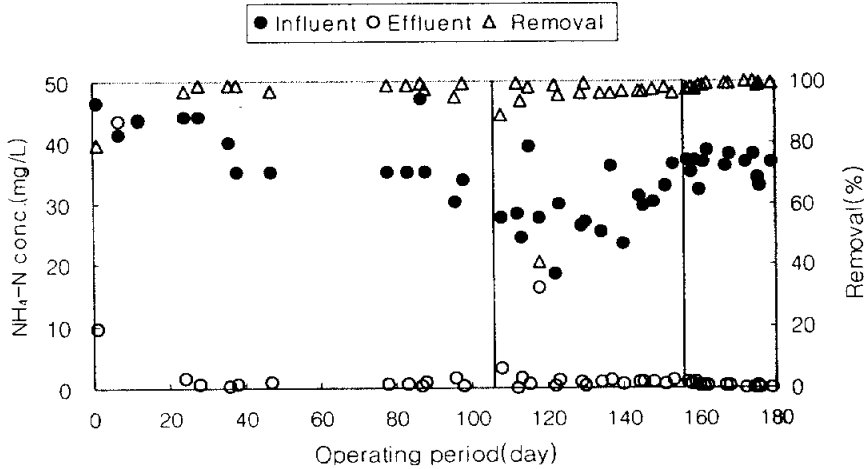


Figure 4.6 Variation of NH₄⁺-N concentration with operating periods.

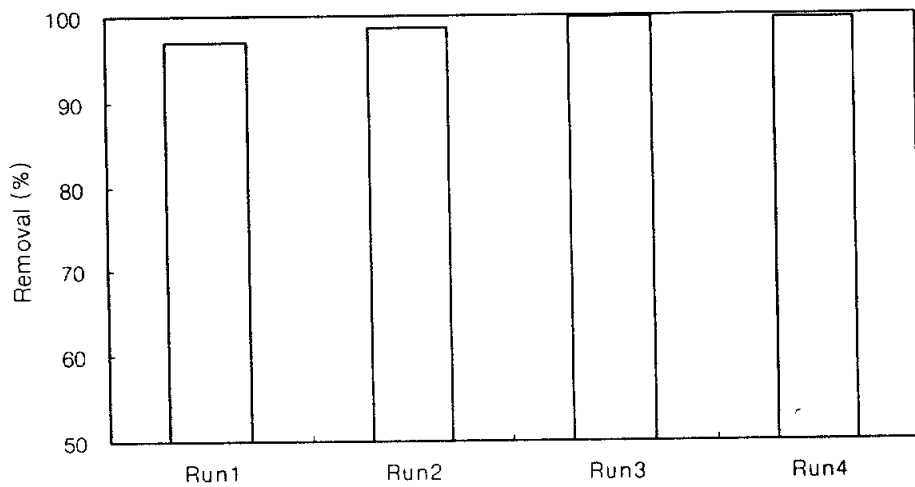


Figure 4.7 The efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from each RUN.

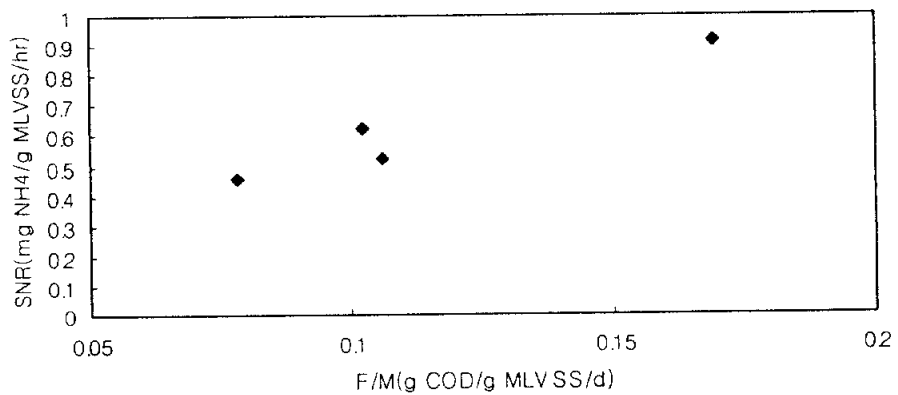


Figure 4.8 Specific nitrification rate of F/M ratio.

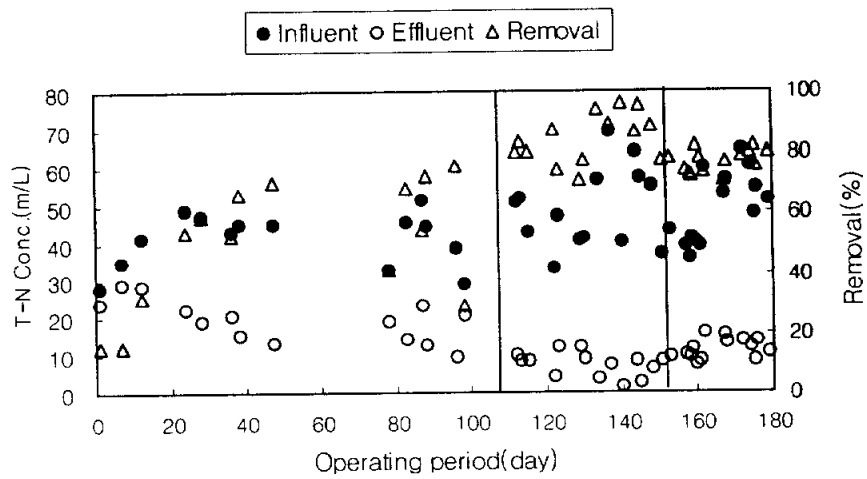


Figure 4.9 Variation of TN concentration with operating periods.

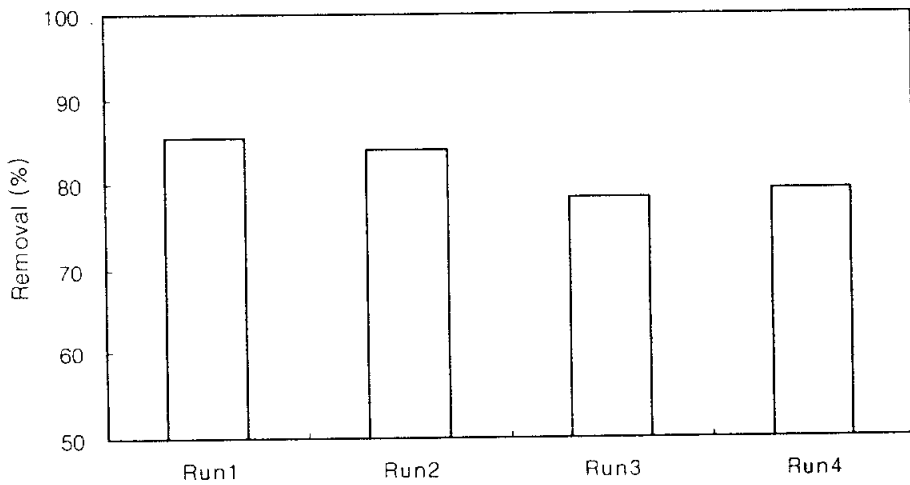


Figure 4.10 The efficiency of TN from each RUN.

4.4 인 제거특성

총인(TP)은 미생물의 성장 이외에 인제거 미생물들에 의해 제거되는데, 이들 미생물들은 혐기-호기 과정의 반복을 거치면서 인의 방출과 과잉섭취를 통해 수중의 인을 제거한다. 그러나, 인의 방출은 NO_3^- -N에 의해 방해받게 된다고 보고되고 있다(최, 1994). Fig. 4.11, Table 4.1에서 볼 때 인제거율은 상대적으로 높지 않음을 알 수 있다. 이는 생물학적인 인제거 기작이 주로 슬러지 인발량에 의하여 발생하기 때문에 본 공정의 높은 SRT로 인하여 슬러지 인발량이 소량 발생하였기 때문이다.

Fig. 4.12에서 MLSS 8000mg/L과 MLSS 6000mg/L를 비교하여 보면 MLSS 6000mg/L가 처리효율이 53% 이상으로 MLSS가 작을수록 높게 나타났다.

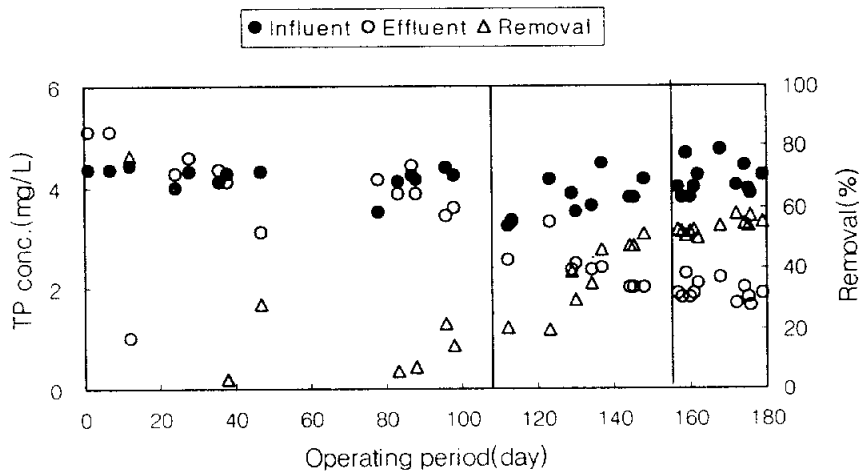


Figure 4.11 The removal efficiency of TP concentration with operating periods.

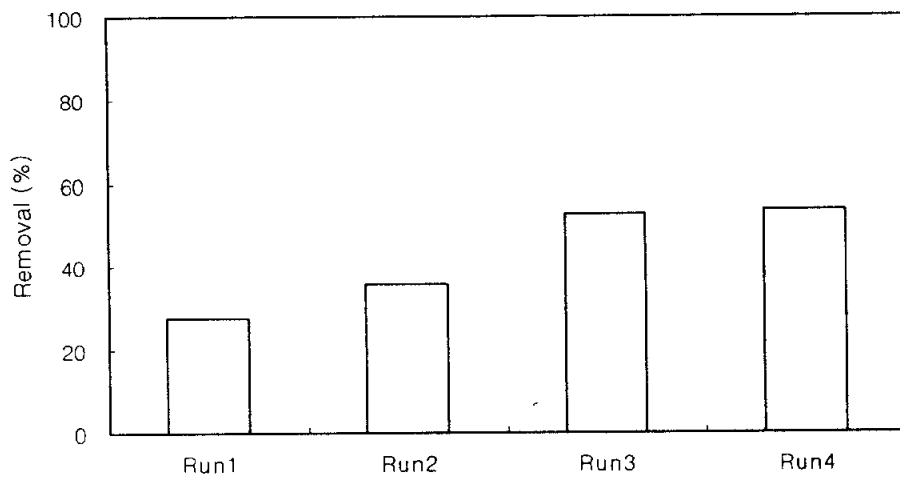


Figure 4.12 The efficiency of TP from each RUN.

4.5 DO, pH 및 수질인자들의 거동

침지형 분리막 반응기를 1 cycle에서 호기시간을 30, 50분으로 운전한 DO, pH의 수질의 변화를 Fig. 4.13, Fig. 4.14에 도시되어 있다. 결과에서 나타났듯이 DO농도의 경우 무산소 단계에서는 급격히 감소하여 0.03mg/L까지 감소하였으며 호기단계에서 폭기가 되더라도 유기물 산화와 질산화에 소모되어 서서히 증가하여 질산화가 완료되는 시점부터 급격히 증가하여 7.0mg/L까지 상승되어 유 등(2001)과 유사한 경향을 나타내었다. 질소가스로 환원되는 과정에서 OH 이온이 생성되면서 pH는 증가하였다. 서(2001)에 의하면 탈질이 끝나는 시점부터 혐기단계에서 생성되는 지방산으로 인해 다시 pH가 감소하기 시작하므로 이 점을 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)가 없는 peak point가 나타나며 이후 인 용출이 계속되는 동안 pH는 감소한다고 보고 하였다. 하지만 Figure 4.13에서는 이산화탄소 생성으로 여겨지는 감소 후 탈질반응에 의해 증가하여 일정하게 유지되었다. 이는 완전한 탈질이 이루어지지 않아 인방출이 부족하였기 때문으로 판단된다. 그리고 Fig. 4.14에서는 서(2001)와 같은 경향을 나타내었다.

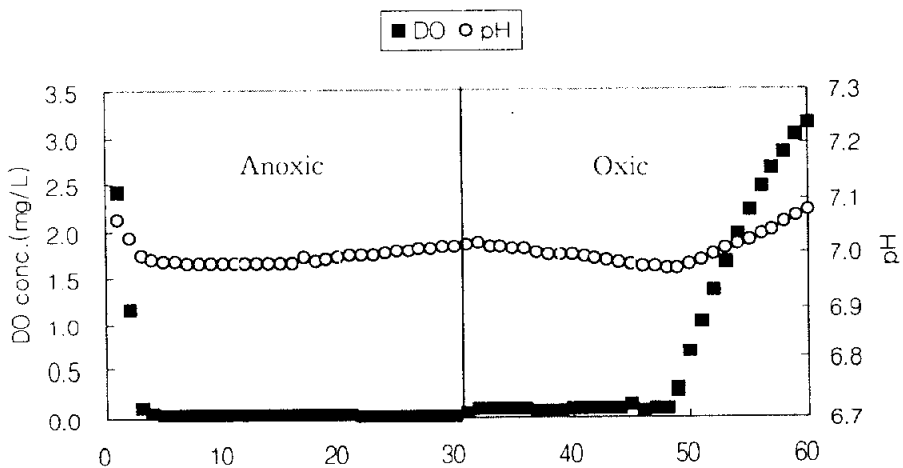


Figure 4.13 Variation of DO and pH in HRT 12hr (Anoxic 30min, Oxidic 30min).

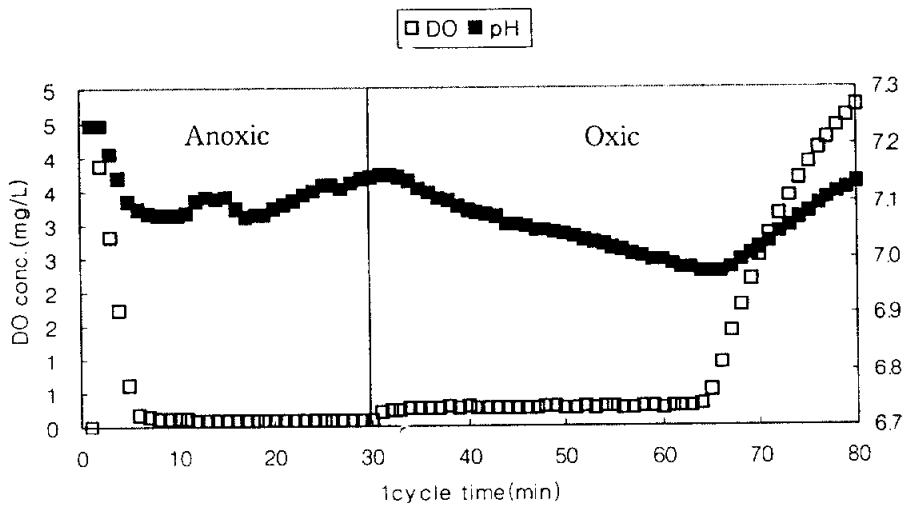


Figure 4.14 Variation of DO and pH in HRT 8hr (Anoxic 30min, Oxidic 50min).

4.6 1 cycle 거동의 실험결과로부터 모델링을 통한 미생물 성장속도 도출

(1) 모델의 수식화

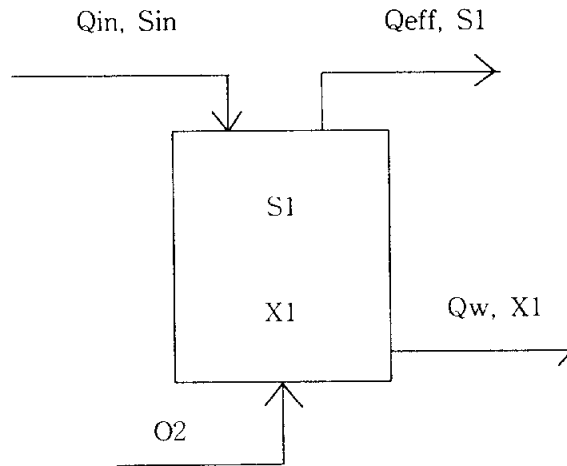


Figure 4.15 Schematic of reactor for modeling.

1) 기질에 대한 비정상 상태 물질 수지식

반응 조는 완전혼합 반응조라고 가정한다.

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{Q_{in} \cdot S_{in}}{V_1} - \frac{Q_{eff} \cdot S_1}{V_1} + i \cdot \rho_1$$

여기서,

S : COD, NH₄-N, NO₃-N, PO₄-P, O₂ (g/m³)

Q_{in}: 반응조로 유입되는 유량 (m³/d)

Q_{eff} : 반응조에서 유출되는 유량(m³/d)

V₁: 반응조 부피

i : 화학 양론 계수

ρ₁ : 속도 방정식

포기 시간이 있으므로 산소에 대한 물질 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dS_{O_2}}{dt} = K_{La} * (C_s - S_{O_2}) + \frac{Q_{in} * S_{O_2i}}{V_1} - \frac{Q_{eff} * S_{O_2}}{V_1} + i * \rho_j$$

여기서,

K_{La} : 산소 전달 계수 (d^{-1})

C_s : 반응조 온도에서 포화 용존 산소 농도 (g/m^3)

2) 미생물에 대한 비정상 상태 물질 수지식

$$\frac{dX_1}{dt} = - \frac{Q_{eff} * X_1}{V_1} + i * \rho_j$$

여기서 X : X_H , X_{PAO} , X_{PHA} , X_{PP} , X_A .

(그러나 유입수 중의 X 는 무시한다)

모델링에 사용된 화학 양론계수 및, 동력인자는 ASM 2d의 값을 사용하였다.

(2) 모델링 결과

Fig. 4.16 ~ 4.21에 각각 유기물질, 암모니아성 질소, 질산성 질소, 인산염 인, 그리고 용존산소에 대한 모델링 결과와 실측값을 비교하여 나타내었다. 이 때 유입수의 성상은 COD농도 272mg/L, 암모니아성 질소 34mg/L, 인산염 인 4mg/L였다. 수리학적 체류시간은 8시간이었다. Table 2.3~ 2.6의 parameters를 사용한 모델링을 수행하였을 때, 비교적 일치하였다. 용존산소의 경우 경향은 일치하나 호기 구간의 초기 DO가 모델링 값보다 낮게 나타났는데 이는 질산화 미생물의 활성도가 큰 결과로 사료된다.

모델링 결과 $\mu_H = 0.06/d$, $\mu_{AUT} = 2.45/d$, $\mu_{PAO} = 0.25/d$ 로 나타났으며, 긴 SRT로 μ_H 의 값이 ASM 2d의 결과보다 매우 작음을 확인 할 수 있었고, μ_{AUT} 이 수치가 컸음은 위 내용을 뒷받침 해 준다.

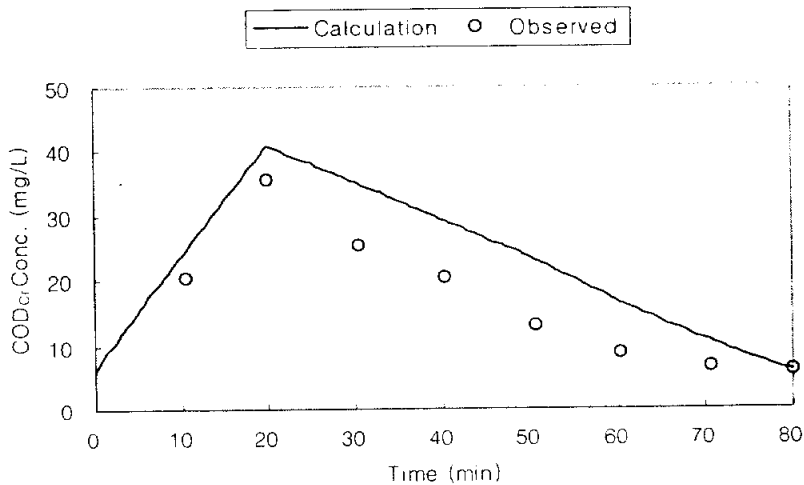


Figure 4.16 Comparison between observed and calculation COD_{Cr} concentration.

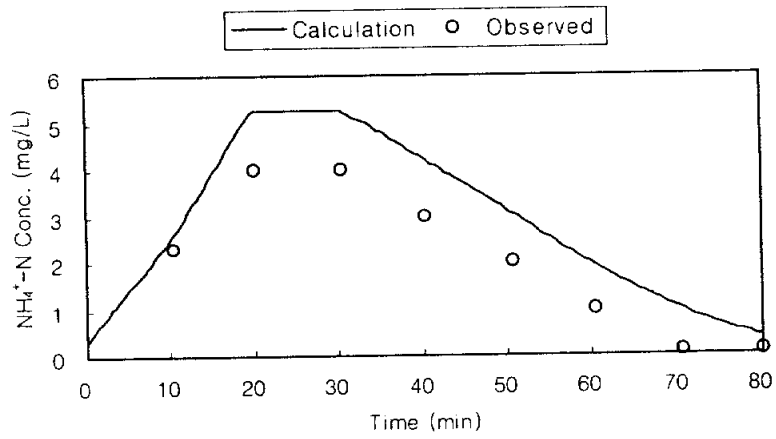


Figure 4.17 Comparison between observed and calculation $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration.

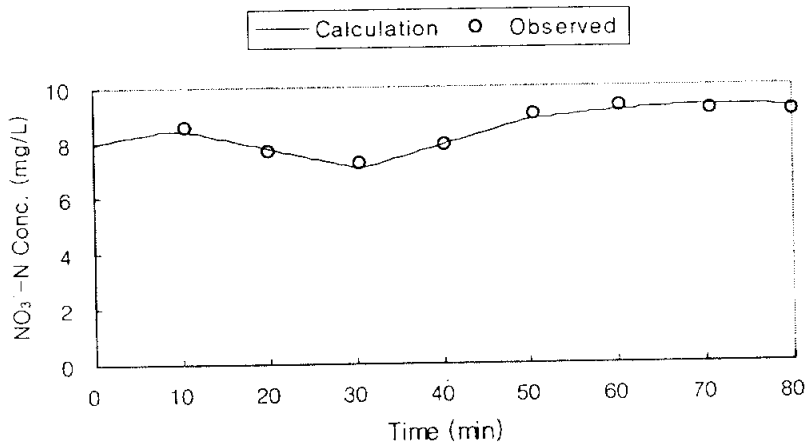


Figure 4.18 Comparison between observed and calculation $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration.

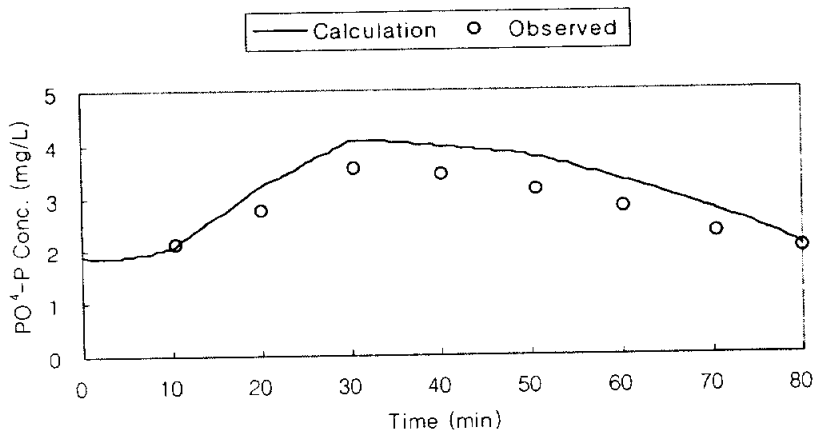


Figure 4.19 Comparison between observed and calculation PO₄-P concentration.

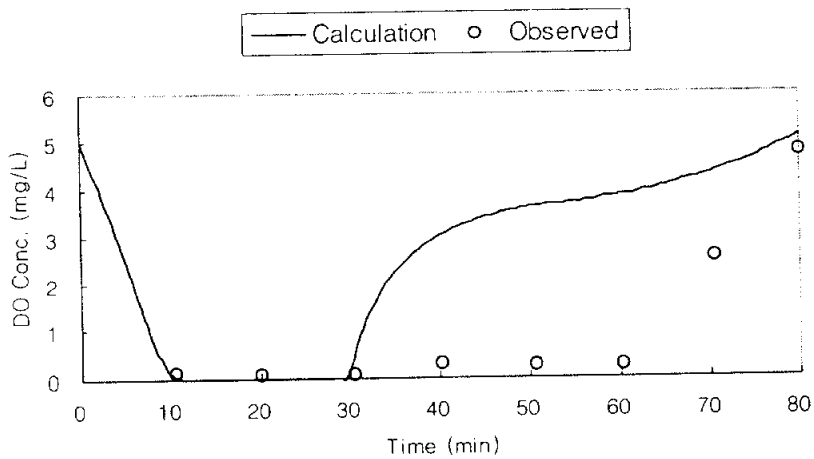


Figure 4.20 Comparison between observed and calculation O₂ concentration.

제 5 장 결 론

중공사막을 이용한 간헐 포기 침지형 분리막 반응기로 실험한 결과를 다음과 같이 평가할 수 있었다.

1. 플럭스 $0.01-0.02\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 와 막 흡입압력 $20\sim 30\text{KPa}$ 로 운전하여 막의 역세와 화학적 세정 후 플럭스는 초기 플럭스로 거의 회복되어 장시간 사용에 문제가 없는 것으로 나타났으나 반응조의 미생물농도가 높을수록 막의 막힘 현상이 빈번하게 발생 되었다.
2. 원수유입과 포기, 막 흡입등과 관련된 시간프로그램을 변화시켜 180일간 운전 한 결과 유기물은 TCOD_{cr} 기준으로 평균 98%, 총 질소는 80%, 총 인은 53%의 제거율을 얻었다.
3. MLSS 3000mg/L , 6000mg/L , 8000mg/L 에서 HTR 8시간, 12시간으로 운전한 결과 MLSS 6000mg/L 의 경우가 가장 효율이 좋았으며 HRT 12시간과 HRT 8시간의 결과는 효율면에서 큰 차이를 보이지 않으므로 해서 HRT 8시간이 경제성이 있다고 판단된다.
4. 탈질에 소요되는 시간은 $20\sim 30$ 분 정도였으며, 질산화는 $20\sim 50$ 분정도 소요되었으나, 질산화는 진행속도로 볼 때 초기 10분내 급격한 진행 이후 완만한 속도로 증가하는 경향이였다. 그리고 T-P의 경우는 충분한 DO 공급이 필요하며, 혐기조의 인 방출속도보다 인의 섭취속도가 작으므로 충분한 호기 시간이 필요하다. 이러한 결과로 볼 때 무산소/호기 사이클을 30분/50분으로 운전한 것은 적절하였던 것으로 평가된다.

추후에 본 연구에서 이용된 공정의 최적화를 위해 막 오염 유발인자와 플럭스 감소 문제를 해결하는 연구가 계속되어져야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 아낌없는 정성과 관심으로 지도하여 주시고 학문의 길로 이끌어 주신 이병헌 교수님의 은혜에 깊은 감사를 드립니다. 본 논문의 심사위원장으로 자상하고 면밀하게 검토하여 주신 박청길 교수님, 그리고 바쁘신 중에서도 저의 논문의 세밀한 부분까지 지도 조언을 아끼지 않으신 강임석 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 항상 저에게 관심을 가져주시고 격려하여 주신 이제근 교수님, 여석준 교수님, 이석모 교수님 그리고 김일규 교수님께도 감사드립니다.

본 논문을 위해 밤낮으로 노력을 아끼지 않은 하수도 공학 및 폐기물처리 연구실의 선배 같은 후배 강성재, 임성일 박사, 동고동락을 같이한 대학원 입학 동기 송원철, 이광필, 이은숙 후배, 어려운 일이 생길 때마다 어김없이 도움을 준 길대수 박사, 한승우 박사님 그리고 실험실 생활을 잘 할 수 있도록 많은 도움을 준 학과 조교 이재성, 최해경 박사, 감성희, 조윤식, 대기방 김경희, 분석방 장주형, 상수방 정철우 박사, 이철우 후배님들에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 항상 힘든 일을 나누어 주신 (주)조이엔텍의 박걸서 부장님, 빈정인, 김동인 후배님에게도 감사한 마음 전합니다. 그 외 많은 실험도 마다하지 않고 도와준 실험실 학부 방명환, 이운희, 최성훈, 이재성, 전귀영, 정숙희 후배들에게도 감사의 마음 전하며 여러분들의 무궁한 발전을 기원합니다.

오늘날의 저를 있게 해 주신 부모님께 늦었지만 자식으로 조그만 기쁨을 드리게 됨을 영광으로 생각하며, 시간이 없다는 이유로 자주 찾아뵙지도 못한 시부모님께도 죄송한 마음과 감사한 마음 전해 드립니다. 그리고 항상 든든한 큰 동생 내외, 자상하게 우리 아이들 챙겨주는 작은 동생 내외에게도 감사의 마음 전합니다.

끝으로 이 논문이 완성될 수 있도록 끝까지 도와준 남편과 항상 엄마를 기다리면서도 잘 버티어 준 남훈 영훈에게 이 논문을 바칩니다.

참 고 문 헌

Antoniou P. : Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria, *Wat. Res.* 24, 97. (1990).

Blum D. J. W., Speece R. E. : A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations, *J. WPCF.* 63, 198, (1991).

C. Adam, R. Gnirss, B. Lesjean, H. Buisson, M. Kraume : Enhanced biological phosphorus removal in membrane bioreactors, *Wat. Sci. Tech.* 46, 4-5, 281-286, (2002).

C. Chiemchaisri, K. Yamamoto, S. Vigneswaran : Household membrane bioractor in domestic wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.* 27, 1, 171-178, (1993).

C. Chiemchaisri, Y. K. Wong, T. Urase, K. Yamamoto : Organic Stabilization and nitrogen ramoval in membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.* 25, 10, 231-240, (1992).

Downing A. L. and Painter, H. A. : Nitrification in the activated sludge process, *J. Proc. Inst. Sew. Purif.* 64, 130-158, (1964).

Fuhs G. W. and M. Chen : Microbiological basis of phosphorus removal in the activated sludge processes. for treatment of wastewater, *Microbiol Ecology*, 2, 11, 9~138, (1975).

Ick-Tae Yeom, Yoo-Mi Nah, Kyu-Hong Ahn : Treatment of household wastewater using an intermittently aerated membrane bioreactor, *Desalination*, 124,

193-204, (1999).

In-Soung Chang, Simon J. Judd : Air sparging of a submerged MBR for municipal wastewater treatment, *Process Biochemistry*, 37, 915-920, (2002).

In-Soung Chang, Soon-Ouk Bag, Chung-Hak Lee : Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge, *Process Biochemistry*, 36, 855-860, (2001).

Jacangelo J. G., Laine, J. M., Carns, K. E., Cummings, E. W., Mallevalle, J.

: Low-pressure Membrane Filtration for Removing *Giardia* and Microbial Indicators. *J. AWWA.*, 83, 97-106, (1991).

Jae-Seok Kim, Chung-Hak Lee, In-Soung Ghang : Effect of pump shear on performance of a crossflow membrane bioreactor, *Wat. Res.*, 35, 9, 2137-2144, (2001)

Kazuo Yamamoto, Masami Hiasa, Talat Mahmood, Tomonori Matsuo : Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank, *Wat. Sci. Tech*, 21, Brighton, 43-54, (1989).

Kyu-Hong Ahn, Kyung-Guen Song, Treatment of domestic wastewater using microfiltration for reuse of wastewater, *Desalination*, 126, 7-14, (1999).

Mallevalle, J., Odendaal, P. E., Wiesner, M. R., : Water treatment process, McGraw-Hill, (1996).

M. Henze, W. Gujer, T. Mono, T. Matsuo, M. C. Wentzel, G. V. Marais and M.C. V. Loosdrecht : Activated Sludge Model NO. 2D, ASM2D, *Wat. Sci. Tech*, 39. 1. 165-182, (1999).

Negel C. A. and Haworth J. G., : Operation factors affecting nitrification in the activated sludge process, paper presented at the 42nd Annual Conference of the *J. WPCF*. Dallas, TS., (1969).

Olivieri V. P., Parker, D. Y., Willingham, G. A., Vickers, J. C. : Continuous Microfiltration of Surface Water. In *proc. of the American Water Works Association Membrane Technology in the water Industry Conference*. Denver, Colo.: AWWA, (1991).

Osborn D. W. and Nicholls H. A. : Optimization of the activated sludge process for the biological removal of phosphorus, (1977).

P. Cote and D. Thompson : Wastewater Treatment using membranes:the North American experience, *Wat. Sci. Tech*, 41, 10-11, 209-215, (2000).

Schoberl P., Engel H., : Dar verhalten nitrification bakterien gegenüber gelostem, *Archiv Fin Mikrobiologie.*, 393-404, (1964).

S-H. Yoon, H-S, Kim. J-K. Park, H. Kim, J-Y. Sung : Influence of important operational parameters on performance of a membrane biological reactor, *Wat. Sci. Tech*, 41, 10-11, 235-242, (2000).

Smith. Jr. C. V., Gregorio. D. D., Talcott. R. M. : The use of ultrafiltration membrane for activated sludge separation, Presented paper at 24th annual purdue Industrial waste conference, (1969).

Tatsuki Ueda, Kenji Hata, Yasuto Kikuoka, Osamu Seino : Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor, *Wat. Res.* 31. 3. 489-494, (1997).

Taylor, J. S., Mulford, A., Duranceau, S. J., Barrentt, W. M. : Cost and performance of a membrane pilot plant, *J. AWWA*, 81,11, 52-60, (1989).

T. Ueda, K. Hata, Y. Kikuoka : Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor, *Wat. Sci. Tech.* 34, 9, 189-196, (1996).

Whurman K., : Effect of oxygen tension in biochemical reactions in sewage purification plants, *Proc. 3rd Manhattan Conf., Advances in Biological Waste Treatment*, Mcmillan, N. Y. 694, (1963).

Wouter Ghyoot, Stefaan Vandaele, Willy Verstraete : Nitrogen removal from sludge reject water with a membrane-assisted bioreactor, *Wat. Res.* 33, 1, 23-32, (1999).

Yasutoshi shimizu, Yu-Ichi Okuno, Katsushi Uryu, Sadami Ohtsubo , Atsuo Watanabe : Filtration characteristic of hollow fiber microfiltration membranes in membrane bioreactor for domestic wastewater treatment, *Wat. Res.* 30, 10, 2385-2392, (1996).

김규진 : 분리막을 이용한 정수 및 폐수처리, *대한환경공학회지*. 17, 5, 413-420, (1995).

김규진, 윤성훈 : Membrane Bioreactor (MBR)를 이용한 오·폐수 처리, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12, 3, 239-248, (2001).

김정학 : 분리막 공정을 이용한 재활용 국외기술 사례 및 현황, *멤브레인(Membrane Journal)*, 10, 4, 175-185, (2000).

- 김재석, 이정학 : 막결합형 활성슬러지 시스템에서 막오염 특성의 분석, *멤브레인 (Membrane Journal)*, 8, 3, 130-137, (1998).
- 나유미, 안규홍, 염익태, 김지형 : 간헐포기 막활성슬러지법을 이용한 오수중 질소제거, *대한토목학회지*, 19, 2, 3, 427-434, (1999).
- 나유미, 염익태, 안규홍 : MBR에서의 Flux크기에 따른 압력상승 비교와 세정에 따른 회복능력평가, *대한환경공학회 '99 추계학술연구발표회 논문집(1)*, 213-214, (1999)
- 노성희, 윤영재, 김선일 : 폐수처리에 이용되는 막 생물반응기의 플럭스 향상 기술에 관한 연구, *Applied Chemistry*, 4, 2, 200-203 (2000).
- 박영규, 이영부 : 분리막공정에서 막오염, *멤브레인(Membrane Journal)*, 6, 1, 1-9, (1996).
- 신항식, 이원태, 상석태, 남세용, 정형석 : 슬러지특성이 MBR공정의 막오염에 미치는 영향, *대한환경공학회지*, 24, 5, 879-887, (2002).
- 신항식, 강성태, 남세용, 이원태, 채소용 : 막을 결합한 단일반응조에서 유기물과 영양염류 동시제거, *대한환경공학회지*, 23, 6, 971-978, (2001).
- 신항식, 안현희, 강석태 : 침지형 막분리 공정의 막오염 요인 연구(1), *한국물환경학회지*, 15, 3, 415-420, (1999).
- 신항식, 안현희, 강석태, 최강호, 임성균 : 침지형 막분리 공정의 막오염 요인 연구(2), *한국물환경학회지*, 15, 3, 421-428, (1999).
- 신항식, 임경호 : 막형 생물반응조를 이용한 폐하수 처리, *J. KSWQ*, 135-142, (1995).

안규홍, 최승휘, 신항식 : 미생물막에서의 외부전달물질에 관한 실험적 연구, *J. KOR. WAT. POLLUT. RES. CONTR.* 3, 1, 40-48, (1987).

윤성훈, 김형수 : 침적형 막분리 공정에서 플럭스에 따른 막오염 속도, *대한환경공학 회지*, 21, 9, 1707-1716, (1999).

이정학, *첨단환경기술*, 7, 12, 2, (1999)

장인성, 이정학 : 막결합형 활성슬러지 시스템에서의 막오염 유발 인자, *대한환경공학 회지*, 22, 2, 323-329, (2000).

장인성, 이정학, 안규홍 : 막 결합형 활성슬러지 시스템에서의 막오염 특성, *1994년 대한환경공학회 춘계학술연구발표논문초록집*, 115-116, (1994).

서준석 : ORP와 pH측정에 의한 간헐포기 공정에서의 질소 및 인 거동의 예측, *연세 대학교 도시공학과 석사학위논문*, (2001).

유평중 : 외부탄소원 주입시 영양염류의 생물학적 제거를 위한 자동제어 SBR공정에 관한 연구, *부경대학교 환경공학과 박사학위논문*, (2002).

정철우 : 정수공정에서 유기물질의 제거를 위한 응집-한외여과(UF)막분리 공정의 적용, *부경대학교 환경공학과 박사학위논문*, (2002).

한기백 : 연속회분식 반응기에 의한 유기물과 영양염의 동시제거, *부산대학교 환경공학과 박사학위논문*, (1998).

최의소 : 상하수도공학, (1999).

환경부 : 하수도시설기준, (1997).

환경부 : 환경백서, (2001).

행자부, 농림부, 환경부 : 마을하수도사업 통합지침(개정), (2002).