ISSN(Print): 1225-7672 / ISSN(Online): 2287-822X
DOI https://doi.org/10.11001/jksww.2021.35.6.379

MBR에서 fouling 평가지표로서 CST의 활용 가능성에 대한 연구

A study on possibility of using CST as a fouling evaluation index at MBR

김윤지·최윤정·심태석·황선진*
Yun-Ji Kim·Yun-Jeong Choi·Tae-Suk Sim·Sun-Jin Hwang*

경희대학교 일반대학원 환경응용과학과
Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University

ABSTRACT

In general, trans-membrane pressure (TMP), flux, filtration resistance are used as indicators to evaluate the degree of fouling in MBR. However, they have limitations in determining the level of EPS generation, which is known as an important factor of fouling. Therefore, a new evaluation method is required to monitor the amount of EPS generation. In this study, the applicability of capillary suction time (CST), which is used to measure the dewaterability of sludge, was evaluated as an indirect fouling evaluation index. Statistical analysis was performed to evaluate the effect of EPS on CST, and to determine whether EPS has high similarity with representative fouling evaluation indicators and CST, and quantitatively compared them. As a result, the correlation coefficient between CST and bEPS was 0.7988, which was higher than the correlation coefficient between filtration resistance and bEPS. Since bEPS is a major factor inducing fouling by affecting the formation of the cake layer, it was evaluated that CST, which has a high correlation with bEPS, is suitable to represent EPS. In addition, it was evaluated that the correlation coefficient between filtration resistance and CST was high as 0.7187, which could be used as a fouling evaluation index.

Key words: MBR, Fouling, CST, EPS, Correlation analysis

주제어: 분리막 생물 반응기, 파울링, 모세관 흡입시간, 세포외 고분자 물질, 상관분석

Received 13 October 2021, revised 30 October 2021, accepted 3 November 2021.
*Corresponding author: Sun-Jin Hwang (E-mail: sjhwang@khu.ac.kr)

• 김윤지 (석사과정) / Yun-Ji Kim (Master Student)
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 17104
1732, Deogyeong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Republic of Korea

• 최윤정 (석사과정) / Yun-Jeong Choi (Master Student)
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 17104
1732, Deogyeong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Republic of Korea

• 심태석 (석사과정) / Tae-Suk Sim (Master Student)
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 17104
1732, Deogyeong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Republic of Korea

• 황선진 (교수) / Sun-Jin Hwang (Professor)
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 17104
1732, Deogyeong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

건강한 수생태계 보전과 환경에 대한 인식강화에 따라 방류수 수질기준이 강화되어 국내 대부분의 하폐수처리시설은 고도처리공법을 채택하여 적용하고 있다. 최근에는 한정된 수자원을 효율적으로 이용하기 위한 방안으로서 하수재이용에 대한 관심이 확대되어 고품질의 처리수 확보가 가능한 MBR(membrane bioreactor) 공법의 적용사례가 증가하고 있다.

MBR은 SS(suspended solids)를 완전히 제어하여 고품질의 처리수를 얻을 수 있으나, 장기간 막 모듈을 사용함에 따라 fouling 발생이 불가피하다. MBR에서 fouling은 막 표면에 형성되는 cake layer의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있으며, 이는 활성슬러지 floc, 미생물이 분비한 EPS(extracellular polymeric substance) 및 콜로이드성 물질이 복잡하게 얽혀있는 구조이다 (Zuthi et al., 2013). Fouling을 최소화하며 안정적인 시스템을 운영하기 위해 fouling의 주요 유발물질로 알려진 EPS에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

EPS는 존재형태에 따라 용해되거나 콜로이드 상태로 존재하는 soluble EPS(이하 sEPS)와 미생물의 세포 표면에 존재하는 bound EPS(이하 bEPS)로 나눌 수 있다. sEPS는 MBR 운전초기에 분리막의 공극 내부에 흡착되어 공극폐색을 유발할 수 있으며, bEPS는 cake layer 형성에 기여한다 (Judd, 2011). EPS의 80%가 단백질 및 다당류로 이루어져 있기 때문에 EPS의 성분 중 protein과 carbohydrate를 주로 분석하며, protein은 MBR에서 일반적으로 사용하는 소수성막에 대한 부착성이 높기 때문에 P/C비(protein/carbohydrate ratio)가 높을수록 fouling 유발 가능성이 높다고 평가한다 (Tian et al., 2011).

MBR에서 fouling 발생여부 및 정도를 평가하기 위한 지표로 TMP(trans-membrane pressure), flux, 여과저항 등을 이용하며, 그 목적은 현재 운전 시스템의 fouling 발생정도를 유추하는 데에 있다. 그러나 이는 슬러지의 상태를 모니터링하기에 한계가 있다. Fouling의 주요 원인물질인 EPS 발생량이 많을 때 TMP 상승속도의 증가 또는 cake layer 형성에 의한 여과저항 증가가 관찰된 바 있으나(Meng et al., 2009) 슬러지 성상의 변화에 즉각적인 반응을 나타낸다고 평가하기는 어렵다. 이에 따라 fouling을 평가하며 슬러지의 상태를 모니터링할 수 있는 새로운 평가방법을 도출하기 위한 연구가 필요하다고 판단된다.

CST(capillary suction time)는 활성슬러지의 탈수성을 평가하기 위해 사용되며, 측정시간이 짧고 측정법이 간단하여 비용 효율적인 방법으로 평가받고 있다. CST 측정값은 시료의 온도 및 점도, 고형물의 농도 등에 영향을 받는데(Vasilind, 1988), 특히 점도의 경우 활성슬러지가 분비하는 EPS가 용액의 점도를 높여 CST를 증가시킬 수 있다는 관점에 착목하여, 슬러지의 EPS 농도와 CST의 관계를 파악하기 위한 연구가 진행되고 있다 (Jin et al., 2004; Ye et al., 2011). 그러나 여러 하수처리시설에서 채취한 슬러지의 EPS와 CST와의 상관관계를 비교한 다양한 연구들을 보면 대부분 EPS 농도가 높을 때 CST가 증가함을 나타낸 경우가 대부분인데, 이는 슬러지의 성상이 상이하기 때문에 EPS 만의 영향이라고 판단하기 어렵다. 따라서 동일한 슬러지에 대한 EPS와 CST의 상관관계를 심도 있게 파악하기 위한 연구가 필요하다.

CST의 측정원리와 MBR에서 flux를 얻는 과정은 다음과 같은 유사성을 가져 fouling 평가지표로서 CST의 활용 가능성을 평가하였다. MBR은 펌프의 구동압력에 의해 막에 압력이 가해져 막의 미세한 공극을 통해 고품질의 처리수를 얻는 공법이다. 또한 MBR에서 빈번하게 발생하는 fouling은 막 표면에 형성되는 cake layer에 의한 투과저항의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있는데, 이는 슬러지 탈수성 평가 등의 목적으로 사용되고 있는 CST의 작동원리가 모세관압이라는 점과 농축된 고형물층의 투과도에 따라 그 값이 결정된다는 점에서 이들 둘은 서로 유사한 특성을 갖고 있다고 할 수 있다. 이 유사성을 바탕으로 fouling 평가지표로서 CST의 활용 가능성을 이론적으로 확인하였으며, CST와 기존의 fouling 평가지표와의 유사성을 분석해 실험적으로 활용 가능성을 평가하는 것이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 MBR system을 대상으로 fouling을 평가하는 간접적인 지표로서 CST의 활용 가능성을 실험 및 통계적으로 평가하였다. 표준적인 MBR 연속운전시 발생하는 EPS의 경시변화가 CST에 미치는 영향을 평가하고, EPS가 기존의 fouling 평가지표들과 CST 중 어떠한 항목과 유사성이 높은지 확인하기 위해 통계분석을 실시하였다. MBR에서 fouling의 주요 원인으로 평가되는 EPS와 다른 측정 항목들 간의 상관관계를 뚜렷하게 나타내고, 이들을 정량적으로 비교함으로써 CST의 활용 가능성을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1 식종 슬러지 배양

본 연구에서 사용된 활성슬러지는 S-하수처리장 폭기조에서 샘플링 하였으며, 실험기간 동안 유사한 활성도를 가지도록 약 3개월간 인공하수에 순응시켜 사용하였다. 일반적으로 활성슬러지 배양의 최적 F/M비는 0.2~0.4 kgBOD/kgMLSS/d이며, 최적 C/N/P 비는 BOD : N : P = 100 : 5 : 1 로 알려져 있다. 본 연구에서 사용한 식종슬러지는 약 F/M비 0.3 kgBOD/kgMLSS/d에서 배양하였으며, 영양염류는 최적의 C/N/P 비를 고려하여 제조한 후 배양에 사용하였다. 탄소원으로는 glucose를 사용하였으며, 질소원은 NH_4Cl, 인은 K_2HPO_4와 KH_2PO_4를 사용하였다. 슬러지 배양에 있어 pH는 7~8로 유지하였으며, 기질 이용에 따른 급격한 pH 변화를 방지하기 위해 완충 목적으로 주기적으로 $NaHCO_3$를 100 mg-C/L 주입하였다. 배양온도는 25~30℃로 설정하였으며, DO는 2 mg/L 이상이 유지되도록 충분한 산소를 공급하였다. 또한, 배양이 진행됨에 따라 MLSS가 증가하기 때문에 주기적으로 슬러지를 인발하여 7,000~10,000 mg/L가 되도록 조정하였다.

2.2 실험장치 및 구성

MBR 운전을 위한 인공하수의 성상은 활성슬러지의 최적 배양조건과 유사하게 F/M비 0.2 kg-BOD/kg-MLSS/d로 설정하였으며, 유기물 및 영양염류의 농도는 307.8 mg-C/L와 41 mg-N/L, 8.2 mg-P/L로 조제하여 공급하였다 (Table 1).

Working volume 10 L의 연속식 반응조에 슬러지를 7,000 mg/L로 접종하였으며, 실험장치 구성은 Fig. 1과 같다. 반응조 상단에 전극봉식 수위 조절기를 설치해 유입펌프와 연결하여, 유출수량과 동일하게 유입수가 지속적으로 주입되도록 하였다. 또한, 수온 조절기를 설치하여 25~30℃로 유지하였다. 실험에 사용한 막은 PVDF(polyvinylidene fluoride) 재질의 중공사막이며, 차아염소산으로 미리 세척 후 친수화를 실시한 후 반응조 내에 설치하였다.

막의 유효면적과 HRT를 고려하여 투과유속은 20 LMH로 설정하였으며, 막 표면에 부착된 cake layer 및 오염물질을 제거하기 위해 주기적으로 역세척을 수행하였다. 정량펌프(EMP-3000EN, EMS Tech, Korea)의 프로그램 모드를 이용해 작동 : 휴지 : 역세 : 휴지를 9 min : 0.25 min : 0.5 min : 0.25 min으로 설정하였다. TMP 측정을 위해 -100 kPa까지 측정이 가능하며, ±0.1% FS의 정밀도를 갖는 압력계(SBU, Sensys, Korea)를 사용하였으며, 측정된 압력값은 엑셀에 실시간으로 자동 저장되어 시스템 해석을 위한 기초데이터로 활용되었다.

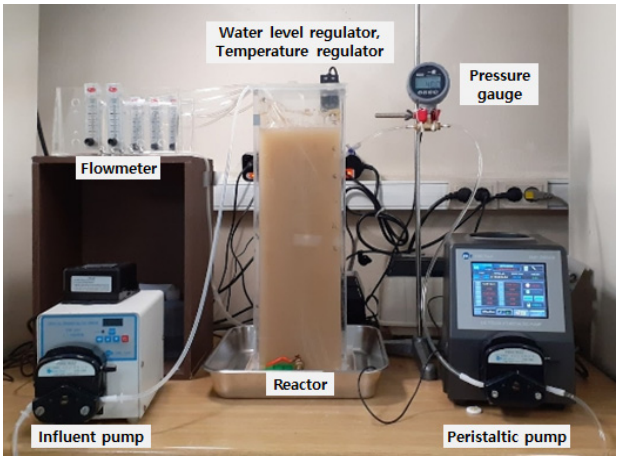


Fig. 1. Lab-scale MBR set-up for EPS experiment.

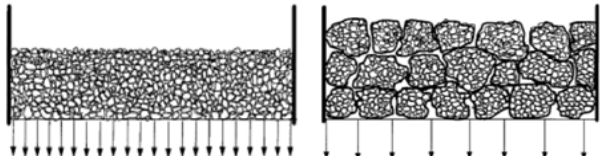
Table 1. Experimental operating conditions for MBR

Working volume	10 L	Type	CSTR
Flux	20 LMH (14.1 mL/min)	Temp.	25~30℃
Operation cycle (min)	9 : 0.25 : 0.5 : 0.25 Filtration : Rest : Backwash : Rest	DO	higher than 2 mg/L
HRT	14 hr	pH	7~8
Inoculum	Activated sludge (S-STP)	MLSS	7,000 mg/L
Membrane material, type	PVDF, hollow fiber	Pore size	0.03 μm
Composition of artificial influent	Glucose 100 mg-C/L, NH_4Cl 41 mg-N/L K_2HPO_4 4.1 mg/L, KH_2PO_4 4.1 mg/L $NaHCO_3$ 100 mg-C/L, Nutrient solution 1 mL/L		

2.3 분석방법

2.3.1 CST 측정

CST는 슬러지로부터 추출된 수분이 모세관 흡인 압력에 의하여 여지의 일정구간에 도달하는데 소요되는 시간을 전기신호를 이용하여 초 단위로 측정한 것이다. 고형물이 포함된 현탁액을 원통형 실린더에 주입하면 농축된 고형물 층이 실린더 하부에 형성된다. CST는 실린더 내 바닥에 농축된 고형물 층의 투과도와 현탁액의 함수율에 따라 결정된다. 고형물 층이 Fig. 2 (a)와 같이 고밀도로 압축된 형태를 가지면 물이 천천히 통과하여 CST가 높아지며, Fig. 2 (b)와 같이 floc을 형성하거나 간극이 큰 형태를 가지면 물이 빠르게 통과하여 CST가 낮아진다.



(a) Unaggregated particle bed (b) Aggregated particle bed

Fig. 2. Schematic illustration of the sediment bed formed by (a) dispersed suspension, and (b) aggregated suspension(Besra et al., 2005).

본 연구에서 사용한 CST 측정장치(Model 304B, Triton Electronics Ltd., UK)는 원통형 스테인리스 실린더와 두 개의 투명한 플라스틱 플레이트로 구성되어있다(Fig. 3). 상단 플레이트(Fig. 4의 block holding probes)는 세 개의 전극센서가 부착되어있으며, 하단 플레이트(Fig. 4의 base)에는 여과지와 상단 플레이트를 올려놓는다. 모세관 현상에 의해 형성된 습윤영역이 실린더(Fig. 4의 sludge reservoir) 중심으로부터 18.6 mm에 위치한 전극(Fig. 4의 1A 및 1B)에 도달하면 측정이 시작된다. 이후 실린더 중심으로부터 22.3 mm에 위치한 전극(Fig. 4의 2)에 도달하면 타이머가 멈추고 CST 결과가 화면(Fig. 4의 digital stop clock)에 초 단위로 표시된다(Sawalha and Scholz, 2007; Tarleton, 2015).

본 연구에서 시료의 농도는 7000 mg/L, 주입량은 5 mL이며, 온도는 약 20℃로 운전기간 동안 최대한 동일한 조건을 조성하였다. 또한 CST 측정은 단시간에 이루어지며, 시료의 특성에 따라 결과값이 수 초~수백 초로 폭이 크다. 보다 정확한 측정값을 얻기 위하여 3회 반복 측정하여 평균값을 결과분석에 사용하였다.

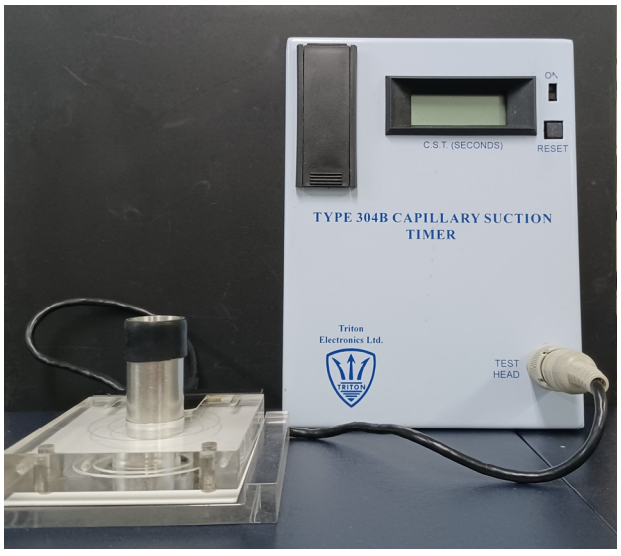


Fig. 3. CST apparatus used for this study.

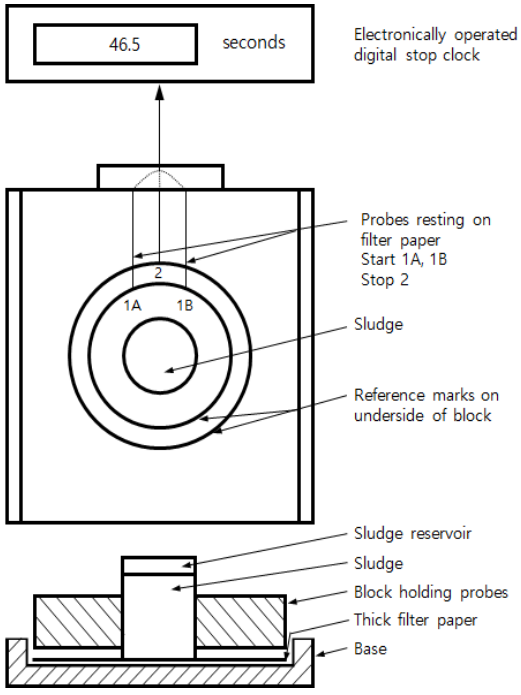


Fig. 4. The concept of CST measurement.

2.3.2 EPS 추출 및 분석

MBR 운전 시 EPS의 발생특성과 EPS가 CST에 미치는 영향을 파악하기 위해 EPS를 존재형태와 성분에 따라 추출하여 분석하였다.

EPS는 존재형태에 따라 용해되거나 콜로이드 상태로 존재하는 sEPS와 미생물의 세포 표면에 존재하는 bEPS로 나눌 수 있으며, 각각은 대부분 단백질(P-EPS)

과 다당류(C-EPS)로 이루어져있다.

(1) EPS 추출법

활성슬러지의 sEPS는 용존된 형태이기 때문에 주로 원심분리, 여과 등의 방법을 사용한다. 본 연구에서는 0.45 μm 공극의 GF/C 여과지로 여과하여 sEPS를 추출하였다.

bEPS는 고속원심분리, 열처리, CER(cation exchange resin) 등의 방법으로 추출하나 추출법에 따라 추출수율과 세포 파괴정도가 상이하여 표준화된 방법이 정해져있지 않다 (Judd, 2011; Liu and Fang, 2002). 이에 따라 본 연구에서는 측정이 간편한 열처리법을 사용하였다. 각 반응조에서 시료를 4 mL 채취하여 13,500 rpm으로 10분간 원심분리하고 상등액을 폐기하여 용존성 물질을 모두 제거하였다. 그 후 0.9% NaCl 용액을 동일한 부피로 채워 재현탁시키고 80℃에서 10분간 열처리하였으며, 이를 13,500 rpm으로 30분간 원심분리한 후 상등액을 GF/C 여과지로 걸러 bEPS를 추출하였다.

(2) EPS 분석법

추출된 sEPS와 bEPS는 TOC analyzer(TOC-V, SHIMADZU Co., Japan)를 이용하여 분석하였으며, EPS 성분 중 단백질(P-EPS)은 Pierce BCA assay kit(Thermo Fisher Scientific Co., USA)를 이용하였으며, 다당류(C-EPS)는 페놀황산법에 의해 측정하였다. 본 연구에서는 탄소원으로 glucose를 사용하였는데, glucose는 환원당으로 단백질과 다당류 측정시 발색을 진하게 하여 EPS가 과대평가되는 원인이 된다. 따라서 glucose의 정량방법 중 민감도가 높아 10~180 mg-glucose/L의 저농도 시료에 적합한 SN법(Nelson, 1944)에 따라 glucose를 정량하고, 측정된 단백질 및 다당류 농도에서 제하는 방법을 사용했다.

2.3.3 Fouling 관련 지표와 CST와의 상관분석

Fouling 관련 지표인 EPS, TMP, flux 및 여과저항과 CST와의 통계적 상관성을 파악하기 위해 상관분석을 실시하였다. 각 항목이 갖는 CST와의 상관정도를 나타내기 위한 방법으로 Pearson, Spearman, Kendall의 상관계수가 대표적으로 많이 채택되는데, 본 연구에서는 연속형 자료 간의 선형관계를 나타내는데 적합하다고 판단된 Pearson 상관계수를 사용하였다. Pearson 상관계수는 아래의 (Eq. 1)에 따라 계산하였고, 도출된 r값이 유의성을 갖는지 판단하기 위해 통계적 검정을 실시하였다.

(Eq. 2)에서 계산된 t 값은 자유도가 n-2인 T 분포를 따르는 것으로 알려져 있으며, T 분포는 Fig. 5와 같이 0을 기준으로 좌, 우 대칭인 곡선이다. T 분포 중 t의 절대값(Fig. 5의 X)보다 큰 영역의 면적의 합이 p value 이다. P value가 유의수준 α(0.05) 미만일 때(95% 신뢰구간) 통계적으로 유의한 것으로 간주하였다.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{(n-1)s_x s_y} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2(y_i-\bar{y})^2}} \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$t = r\sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}} \quad \text{(Eq. 2)}$$

위에서,

$\bar{x}$: 표본집단 X의 평균

$\bar{y}$: 표본집단 Y의 평균

S_x : 표본집단 X의 표본표준편차

S_y : 표본집단 Y의 표본표준편차

n : 표본집단의 개체수

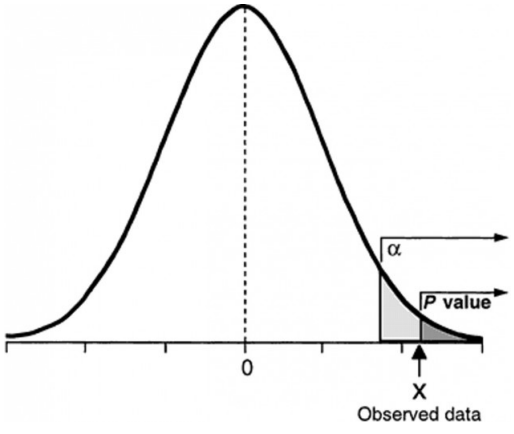


Fig. 5. Significance validation and P value.

2.3.4 기타 분석

슬러지의 성장량을 평가하기 위해 반응조 내 MLSS 농도를 측정하였으며, 수질오염공정시험기준에 따른 SS 측정방법으로 분석하였다. 질소와 인의 분석은 AA3 (AutoAnalyzer 3, SEAL Analytical, Germany)를 이용하였다. AA3는 특정 파장에서 시료의 흡광도에 따라 농도를 나타내는 분광광도계의 원리로 측정된다.

3. 결 과

3.1 EPS 발생특성 및 CST에 미치는 영향

Fouling 평가지표로서 CST의 활용 가능성을 평가하기 위해 먼저 CST와 EPS의 상관관계를 파악하였다. MBR에서 F/M비 0.2 kg-BOD/kg-MLSS/d는 활성슬러지 운전에 최적조건으로, 이때의 sEPS와 bEPS의 생성량 변화와 EPS 변화가 CST에 미치는 영향을 평가하였다. 시간에 따른 TMP, flux 변화와 sEPS 농도를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다.

실험기간 동안 미생물이 성장하기에 필요한 기질이 인공하수로서 주입됨에 따라 기질을 소비하고 세포가 증식하는 과정에서 부산물로서 sEPS가 발생하여(Ni et al., 2010) 13일차에 sEPS 농도가 약 40 mg/L까지 증가하였다. sEPS는 비교적 입자크기가 작아 운전초기에 막의 공극 내부에 흡착되어 막의 폐색을 유발하는 형태의 fouling을 발생시킨다. 이는 Fig. 6에서 sEPS가 빠르게 증가하는 구간에서 TMP가 상승하는 것을 통해 확인할 수 있다.

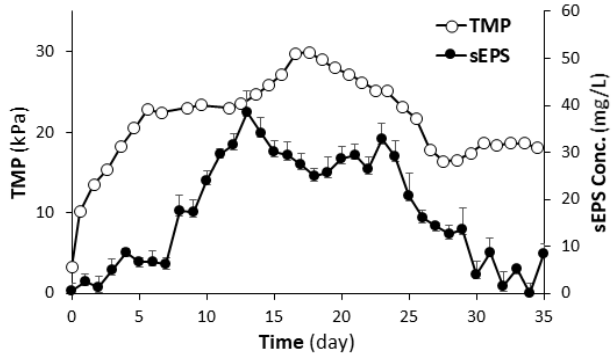


Fig. 6. TMP and sEPS variations at F/M ratio 0.2 kg-BOD/kg-MLSS/d.

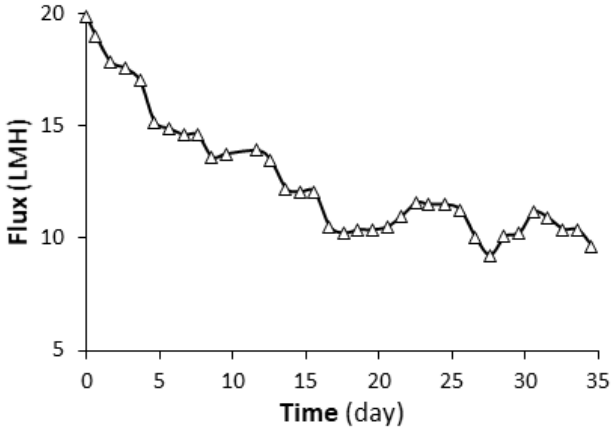


Fig. 7. Flux variations at F/M ratio 0.2 kg-BOD/kg-MLSS/d.

MBR을 적용한 하폐수처리시설을 대부분 정유량 방식을 채택하여 사용하고 있으며, 본 연구에서도 정유량 방식의 MBR system을 구현하기 위해 정량펌프를 사용하였다. 그러나 fouling이 발생에 따른 과도한 TMP 증가로 flux가 감소하였으며, 약 15일부터 설정 유량의 50%인 10 LHM 수준으로 유지되었다 (Fig. 7). 수위조절기를 이용하여 유출수량과 유입수량이 동일하도록 하였기 때문에 flux 감소는 곧 인공하수 유입량의 감소를 의미한다. 따라서 약 15일차부터 F/M비는 약 0.1 kg-BOD/kg-MLSS/d이며, 실험 초기에 비해 유기물이 부족한 형태로 운전되었다. 기질이 부족한 조건에서는 sEPS를 기질로서 활용할 수 있기 때문에 (Tian et al., 2011) 운전 13일차 이후 sEPS 농도가 점차 감소한 것으로 사료된다. 운전을 지속함에 따라 막 표면 오염이 축적되어, 13일차 이후에는 sEPS 농도가 감소하였음에도 TMP와 flux가 회복되지 않는 것으로 추측된다.

실험기간 동안 발생한 bEPS의 농도 및 CST의 변화를 Fig. 8에 나타냈으며, EPS와 CST의 상관관계를 파악하기 위해 Fig. 6의 sEPS와 Fig. 8의 bEPS의 경향을 CST의 경향과 비교하였다.

Fig. 8에서 실험기간 동안 박테리아는 꾸준히 기질을 소비하여 일부 유기물을 bEPS 형태로 축적한 것으로 추측되며, bEPS는 약 300 mg/L 이상으로 증가하였다. bEPS 증가량은 약 80 mg/L로 sEPS에 비해 발생량 많았으며, 이는 함량기준으로 약 10 mg/g-MLSS이다.

EPS와 CST의 상관관계를 파악하기 위해 sEPS, bEPS와 CST 경향을 비교한 결과, Fig. 6에서 sEPS는 뚜렷한 증가 및 감소 패턴이 나타났고, bEPS와 CST는 운전초기에 증가하다가 이후에는 유지되는 경향이 나타났다. 따라서 EPS 농도가 높을수록 CST가 증가한다는 것은 알려져 있으나 본 연구에서는 sEPS 보다 bEPS가 CST와 경향이 유사하다고 판단하였다. bEPS는 MBR에서 cake layer 형성에 기여하여 fouling을 유발하는 물질로 알려져 있기 때문에 fouling 해석 관점에서 중요한 인자라고 판단되며, Fig. 8에서 bEPS와 CST의 경향이 유사하다는 것은 fouling 평가지표로서 CST의 활용 가능성을 보여준다.

pp. 379-387
pp. 389-403
pp. 405-415
pp. 417-424
pp. 425-436
pp. 437-454
pp. 455-463
pp. 465-476
pp. 477-487
pp. 489-496
pp. 497-505
pp. 507-516
pp. 517-531
pp. 533-544

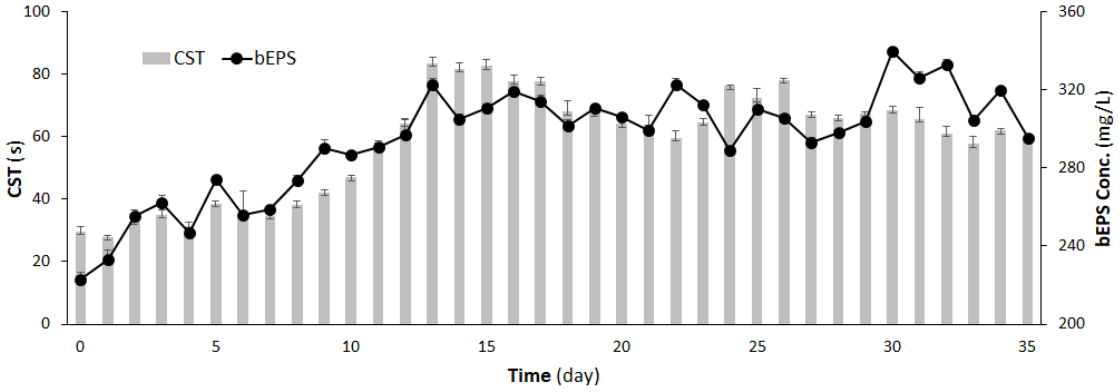


Fig. 8. CST and bEPS variations at F/M ratio 0.2 kg-BOD/kg-MLSS/d.

3.2 상관분석을 통한 CST의 활용 가능성 평가

Fouling 평가지표로서 CST의 활용 가능성을 평가하기 위해 CST와 EPS의 상관관계를 파악하였으며, 기존의 평가항목과 CST의 유사성을 확인하였다. 3.1에서 실험기간동안 EPS와 CST의 변화를 통해 bEPS와 CST의 경향이 유사하다고 평가하였으나, EPS의 종류(sEPS, bEPS)뿐만 아니라 EPS의 성분(protein, carbohydrate)과 CST의 관계를 심층적으로 확인하기 위해 상관분석을 수행하였다. EPS와 CST의 상관계수와 EPS와 여과저항과의 상관계수를 비교하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

EPS와 CST의 상관계수는 대부분 0.6 이상으로 대체적으로 CST와 선형관계를 가진다고 평가되었다. 특히 bEPS와 CST의 상관계수는 0.7988로 매우 강한 선형관계를 가진다. 이는 Fig. 8에서 bEPS와 CST의 경향이 유사한다고 평가한 것과 동일한 결과이다. 또한, P-sEPS와 CST의 상관계수가 C-sEPS와 CST의 상관계수 보다 높게 나타났다. Protein은 소수성으로, MBR에서 주로 사용되는 소수성 막에 대한 부착성이 강해 P-sEPS는 C-sEPS 보다 fouling을 유발하는 것으로 알려져 있다 (Tian et al., 2011). P-sEPS가 fouling 유발 가능성이 높은 인자이며, P-sEPS와 CST의 상관계수가 C-sEPS와 CST의 상관계수 보다 높다는 것은 CST가 fouling을 평가하는 간접적인 지표로서 활용 가능성이 높음을 보여준다.

Table 2. Correlation coefficient (r) and P value (p) between EPS, CST and filtration resistance

EPS component	vs CST		vs Filtration resistance	
	r	P value	r	P value
sEPS	0.6512	0.0000	0.6940	0.0000
P-sEPS	0.6179	0.0001	0.6781	0.0001
C-sEPS	0.5803	0.0002	0.6236	0.0000
bEPS	**0.7988**	**0.0000**	0.5787	0.0002
P-bEPS	0.6593	0.0000	0.5131	0.0013
C-bEPS	-0.6629	0.0000	-0.6956	0.0000

EPS와 여과저항의 상관계수는 대부분 0.6 이상으로, EPS는 여과저항과 선형관계를 가진다고 판단된다. sEPS, P-sEPS, C-sEPS, C-bEPS는 CST 보다 여과저항과의 상관계수가 0.04 가량 높았으나, bEPS, P-bEPS와 여과저항의 상관계수는 CST와의 상관계수에 비해 매우 높은 편이다. 특히 bEPS와 여과저항의 상관계수는 0.5787로 bEPS와 CST의 상관계수인 0.7988 보다 0.22 가량 낮았다.

본 연구에서 bEPS는 fouling 평가 시 중요한 인자라고 판단되며, CST와 bEPS의 상관계수가 높은 것은 CST의 활용 가능성을 나타내는 중요한 결과이다. 세포 표면의 bEPS는 다양한 작용기를 이용하여 ion bridging을 형성하기 때문에 미생물의 floc 형성에 기여한다고 보고된 바 있으며(Liu et al., 2014), 미생물 floc은 sEPS 및 콜로이드성 물질과 결합해 cake layer를 형성하는 역할을 한다. 그러므로 bEPS는 MBR에서 cake layer의 형성을 fouling을 유발하는 주요 원인으로, 본 연구에서 매우 중요한 인자이다. 따라서 CST는 bEPS와의 상관계수가 높기 때문에 fouling을 유발하는 인자인 EPS와 높은 연관성을 가져 fouling을 평가하는 지표로서 우수하다고 판단된다.

Fouling 평가지표로서 CST의 활용 가능성을 확인하기 위해 기존의 fouling 평가항목인 TMP, flux 및 여과저항과 CST와의 상관분석을 실시하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 3. Correlation coefficient (r) and P value (p) between fouling evaluation index vs CST

Fouling evaluation index	vs CST	
	r	P value
TMP	0.5414	0.0000
Flux	**-0.7761**	**0.0007**
Filtration resistance	**0.7187**	**0.0000**

기존의 fouling 평가지표와 CST와의 상관분석결과, TMP와 CST의 상관계수는 0.5414로 가장 낮았으며, flux와 CST와의 상관계수는 0.7761로 가장 높았다. 모든 상관분석에서 P value는 0.05 이하로 통계적 유의성이 검증되었다.

CST와 가장 높은 상관계수를 나타내는 flux는 CST와의 이론적 유사성을 앞서 언급한 바 있다. Flux는 수분이 막의 미세한 공극을 통해 이동하는 것이며, MBR에서는 permeate를 얻기 위해 막에 압력을 가한다. CST는 현탁액으로부터 수분이 여지로 이동하는 것이며, 모세관압에 의한 현상이다. 이 둘은 모두 수분의 이동을 나타내며, 압력을 이용한다는 특징을 가진다. 그리고 MBR에서는 cake layer 형태의 fouling이 주를 이루어 cake layer의 특성에 따라 막의 투과성능이 결정되는데, CST는 실린더 내의 고형물에 의해 여지가 폐색되어 현탁액의 투과도에 따라 그 값이 결정된다. Table 3에서 flux와 CST의 상관계수가 가장 높아 실험적으로도 유사성을 확인하여 fouling 평가지표로서의 활용 가능성이 있다고 평가된다.

여과저항과 CST의 상관계수는 0.7187로 강한 선형관계를 가진다고 평가되며, 여과저항은 TMP, 투과수의 점성 및 flux를 이용하여 fouling을 평가하는 종합적인 지표이기 때문에 MBR에서 주로 사용된다. 따라서 여과저항과 CST가 높은 상관관계를 나타낸다는 것은 CST가 fouling 평가지표로서 활용 가능성이 높음을 의미한다.

기존의 fouling 평가지표는 슬러지의 상태와 관계없이 막의 상태를 나타내는 지표이기 때문에 fouling의 주요 유발물질인 EPS의 변화를 파악하기 위해서는 복잡하고 많은 시간이 소요되는 실험이 수반되어야 한다. 본 연구에서 CST는 EPS와 높은 상관관계를 가짐이 확인되었으며, 기존의 fouling 평가지표와의 상관관계도 높기 때문에 빠른 분석결과를 요하는 운전조건에서 활용 가능성이 우수하며, 측정이 간단하여 활용도가 높다고 평가된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 fouling 평가지표가 현재 막의 폐색이 발생한 정도를 나타내지만 EPS를 표현하기 어렵다는 점에서 fouling의 간접지표로서 CST의 활용 가능성을 평가하였다. MBR에서 막의 투과와 CST 측정은 작동원리가 압력이라는 점, 고형물 또는 cake 투과도에 따라 그 값이 결정된다는 점에서 유사성을 가지며, 통계분석을 통해 CST와 EPS 및 CST와 fouling 평가지표와의 유사도를 정량적으로 나타내 CST의 활용 가능성을 평가하였다.

sEPS, bEPS와 CST의 경향을 비교한 결과, sEPS 보다 bEPS와 CST의 유사도가 높다고 평가되었다. EPS의 종류 및 성상에 따른 상관분석 결과, bEPS와 CST의 상관계수는 0.7988로 강한 선형관계를 나타냈으며, 이는 bEPS와 여과저항의 상관계수가 0.5787인 것과 비교했을 때 매우 높은 수치이다. bEPS는 fouling에서 cake layer 형성을 유발하는 인자로 평가되기 때문에 bEPS와 높은 상관계수를 가지는 CST가 EPS 농도를 나타내는데 효과적이라고 판단되었다.

Fouling 평가지표와 CST의 상관분석 결과, flux와 CST의 상관계수는 0.7761로 강한 선형관계를 나타냈다. 이를 통해 MBR에서 막의 투과와 CST의 유사성을 실험적으로 나타냈다. TMP과 CST의 상관계수는 낮은 편이나, fouling을 평가하는 종합적인 지표인 여과저항과의 상관계수가 0.7187로 높아 CST가 fouling을 평가하는 지표로서 활용 가능성이 높다고 평가하였다.

위의 결과로부터 CST가 EPS 발생량 변화를 파악하기에 적합하며, fouling 측정항목과의 유사도 또한 높아 fouling 평가지표로서 활용 가능성이 있다고 판단되었다. CST는 EPS에 비해 측정법이 간단하고 측정시간이 짧기 때문에 빠른 분석결과를 요하는 운전조건에서 슬러지의 상태를 점검하며 fouling을 평가하기 위한 방법으로서 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 향후 MBR 운전에 적합한 범위 내에서 다양한 F/M 비를 조성함으로서 fouling 평가지표로서 CST의 활용도를 높이기 위한 연구를 지속할 필요가 있다.

사 사

이 논문은 2019년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며

(NRF-2019R1A2C1084155) 이에 감사드립니다.

References

Besra, L., Sengupta, D.K., Singh, B.P., and Bhattacharjee, S. (2005). A novel method based on capillary suction time (CST) for assessment of dispersion characteristics of suspensions, J. Am. Ceram. Soc., 88(1), 109-113.

Jin B., Wilén, B.M., and Lant, P. (2004). Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge, Chem. Eng. J., 98(1-2), 115-126.

Judd, S. (2011). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment.* 2nd Ed., Butterworth-Heinemann.

Liu, H. and Fang, H.H. (2002). Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges, J. Biotechnol., 95(3), 249-256.

Meng. F., Chae, S.R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., and Yang, F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material, Water Res., 43(6), 1489-1512.

Nelson, N. (1944). A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination glucose, J. Biol. Chem., 153(2), 375-380.

Ni, B.J., Zeng, R.J., Fang, F., Xie, W.M., Sheng, G.P., and Yu, H.Q. (2010). Fractionating soluble microbial products in the activated sludge process, Water Res., 44(7), 2292-2302.

Sawalha, O. and Scholz, M. (2007). Assessment of capillary suction time (CST) test methodologies, Environ. Technol., 28(12), 1477-1386.

Tarleton, S. (2015). *Progress in Filtration and Separation.* 1st Ed., Academic Press, Massachusetts, 659-670.

Taylor, R. (1990). Interpretation of the correlation coefficient: a basic review, J. Diagn. Med. Sonog., 6(1), 35-39.

Tian, Y., Chen, L., Zhang, S. and Zhang, S. (2011). A systematic study of soluble microbial products and their fouling impacts in membrane bioreactors, Chem. Eng. J., 168(3), 1093-1102.

Vesilind, P.A. (1988). Capillary suction time as a fundamental measure of sludge dewaterability, Water Environ. Res., 60(2), 215-220.

Xiao, K., Chen, Y., Jiang, X., and Zhou, Y. (2017). Evaluating filterability of different types of sludge by statistical analysis: the role of key organic compounds in extracellular polymeric substances, Chemosphere, 170, 233-241.

Ye, F., Ye, Y., and Li, Y. (2011). Effect of C/N ratio on extracellular polymeric substances (EPS) and physicochemical properties of activated sludge flocs, J. Hazard. Mater., 188(1-3), 37-43.

Zuthi, M.F.R., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J. and Liang, S. (2013). A review towards finding a simplified approach for modelling the kinetics of the soluble microbial products (SMP) in an integrated mathematical model of membrane bioreactor (MBR), Int. Biodeterior. Biodegradation, 85, 466-473.