



MBR에서 F/M비가 EPS 생성 및 fouling에 미치는 영향

Effects of F/M ratio on the EPS production and fouling at MBR

김윤지·최윤정·황선진*

Yun-Ji Kim·Yun-Jeong Choi·Sun-Jin Hwang*

경희대학교 일반대학원 환경응용과학과

Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University

pp. 187-196

pp. 197-204

pp. 205-225

pp. 227-235

pp. 237-246

ABSTRACT

In MBR, extracellular polymeric substance (EPS) is known as an important factor of fouling; soluble EPS (sEPS) affects internal contamination of membrane, and bound EPS (bEPS) affects the formation of the cake layer. The production of EPS changes according to the composition of influent, which affects fouling characteristics. Therefore, in this study, the effects of the F/M ratio on the sEPS concentration, bEPS content, and fouling were evaluated. The effects of F/M ratio on the amount and composition of EPS were confirmed by setting conditions that were very low or higher than the general F/M ratio of MBR, and the fouling occurrence characteristics were evaluated by filtration resistance distribution. As a result, it was found that the sEPS increased significantly with the increase of the F/M ratio. When the substrate was depleted, bEPS content decreased because bEPS was hydrolyzed into BAP and seemed to be used as a substrate. In contrast, when the substrate is sufficient, UAP (utilization-associated products) was rapidly generated in proportion with the consumption of the substrate. UAP has a relatively higher Protein/Carbohydrate ratio (P/C ratio) than BAP, and this means, it has a higher adhesive force to the membrane surface. As a result, UAP seems like causing fouling rather than BAP (biomass-associated products). Therefore, R_f (Resistance of internal contamination) increased rapidly with the increase of UAP, and R_c (Resistance of cake layer) increased with the accumulation of bEPS in proportion, and as a result, the fouling interval was shortened. According to this study,

Received 3 May 2021, revised 11 May 2021, accepted 3 June 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, Deogyong-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, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17104, Republic of Korea
- 황선진 (교수) / Sun-Jin Hwang (Professor)
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 17104
1732, Deogyong-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.

a high F/M ratio leads to an increment in UAP generation and accumulation of bEPS, and by these UAP and bEPS, membrane fouling is promoted.

Key words: MBR, Fouling, EPS, F/M ratio, Filtration resistance

주제어: 분리막 생물 반응기, 파울링, 세포외 고분자 물질, 기질/미생물 비, 여과저항

1. 서론

환경에 대한 인식강화와 건강한 수생태계 보전을 위해 하폐수처리시설의 방류수 수질기준이 강화되어 대부분의 국내 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 고품질의 처리수를 얻을 수 있으나, 장기간 막 모듈을 사용에 따라 fouling 발생이 불가피하다. MBR에서 fouling은 막 표면에 형성되는 cake layer의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있으며, cake layer는 활성슬러지 flocc, 미생물이 분비한 고분자 물질(EPS, extracellular polymeric substance) 및 콜로이드성 물질이 복잡하여 얽혀있는 구조이다 (Zuthi et al., 2013). Fouling을 최소화하며 안정적인 시스템을 운영하기 위해, fouling의 주요 유발물질로 알려진 EPS에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 선행연구에 따르면 EPS와 fouling의 관계를 해석하기 위해 EPS의 총량 및 성분을 분석하며, EPS의 80%가 단백질과 다당류로 이루어져있기 때문에 Protein/Carbohydrate ratio(P/C ratio)로 표현하기도 한다. Protein은 MBR에서 일반적으로 사용하는 소수성막에 대한 부착성이 높기 때문에 P/C비가 높을수록 fouling 유발 가능성이 높다고 평가한다.

EPS는 존재형태에 따라 용해되거나 콜로이드 상태로 존재하는 soluble EPS(sEPS)와 미생물의 세포 표면에 존재하는 bound EPS(bEPS)로 나눌 수 있다. MBR 운전초기에 sEPS는 분리막의 공극 내부에 흡착되어 공극폐색을 유발할 수 있으며, bEPS는 cake layer 형성에 기여한다. 시간에 따른 fouling 변화를 나타낸 선행 연구에서 운전 초기에 막 내부오염이 빠르게 나타나며, 이후 cake layer의 발달로 TMP가 서서히 증가하며, 최종적으로는 cake layer 압착에 의한 TMP jump

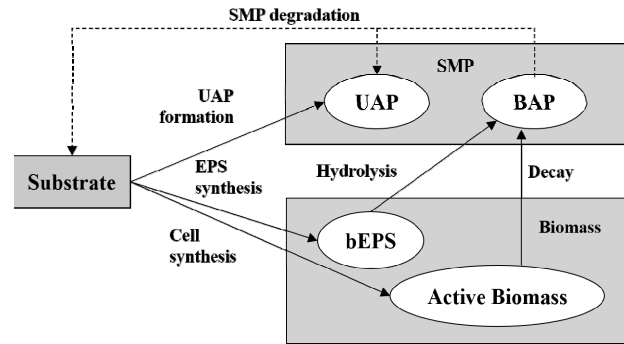


Fig. 1. Schematic diagram on source of BAP and UAP.

현상이 나타난다 (Meng et al., 2017). Lab scale의 MBR 연구에서는 TMP가 한계차압에 도달, 막세정이 여러 번 수행되는 장기간 실험이 많은 편이나, 본 연구는 40일 내의 변화를 확인하였으며, 비교적 sEPS에 의한 막 내부오염이 많은 비중을 차지할 것으로 판단되었다.

sEPS는 발생원에 따라 UAP(utilization-associated products)와 BAP(biomass-associated products)로 구분하며, UAP는 기질 대사에 기인한 물질로 외부기질을 이용할 때 유기물을 분해하는 과정에서 발생하며, BAP는 세포에서 기인한 물질로 bEPS의 가수분해 또는 세포의 용해에 의해 형성된다 (Fig. 1). UAP는 BAP보다 기질로서 이용하기 쉬운 형태이며, P/C비가 높아 fouling 유발 가능성이 높은 것으로 알려져 있다 (Ni et al., 2010; Tian et al., 2011). 이에 따라 F/M비가 높은 경우 기질 소비에 따라 BAP 감소 및 UAP 증가가 예상되며, 이는 fouling에 부정적인 영향을 줄 것이다. 기존 선행연구에서 F/M비가 높을수록 fouling 유발 가능성이 높음은 언급된 바 있으나(Babatsouli et al., 2015; Lee and Kim, 2013; Meng et al., 2009), fouling 원인물질을 파악하는 관점에서 BAP, UAP와 fouling의 관계를 해석하기 위한 연구가 필요하다고 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 EPS와 fouling의 관계를 해석하기 위한 실험을 진행하였으며, MBR 운전인자 중 EPS의 발생량 및 성상 변화에 영향을 줄 수 있는 F/M비가 fouling에 미치는 영향을 파악하기 위한 연구를



수행하였다. F/M비와 EPS 발생량 및 조성변화, P/C비 도출을 통해 EPS를 중점에 둔 연구를 수행하였으며, 특히 sEPS를 발생원에 따라 BAP와 UAP로 나누어 각각이 fouling에 미치는 영향을 평가하였다. MBR에서 활성슬러지의 sEPS는 막 내부에 흡착되어 R_f에 영향을 미치며, bEPS는 cake layer 형성에 기여하여 R_c의 증가를 유발하기 때문에 EPS 생성량과 여과저항의 관계를 해석함으로써 fouling 유발 가능성을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1 식종 슬러지 배양

본 연구에서 사용된 활성슬러지는 S하수처리장 폭기조에서 샘플링하였으며, 실험기간 동안 유사한 활성도를 나타내는 슬러지를 사용하기 위해 인공하수에 순응시켜 사용하였다. 배양조의 운전조건은 Table 1과 같다. 탄소원으로 glucose를 주입하였으며, 박테리아의 성장에 필요한 기타 미량 원소를 Table 2와 같이 제조하여 공급하였다. 또한, F/M비를 고려하여 배양 기간 중 슬러지의 MLSS에 따라 인공하수 농도를 조절하여 공급하였다.

Table 1. Operation condition for activated sludge culture

Working volume	10 L		
DO	higher than 2 mg/L	Temp.	25~30°C
Aeration rate	1~2 L/min	pH	7 ~ 8
Composition of influent	F/M ratio = 0.3 kg-COD/kg-MLSS/day COD (Glucose) : N (NH ₄ Cl) : P (K ₂ HPO ₄ , KH ₂ PO ₄) = 100 : 5 : 1 NaHCO ₃ : 100 mg-C/L Nutrient solution : 1 mL/L		

Table 2. Composition of nutrient solution for activated sludge culture

Composition	Conc. (mg/L)	Composition	Conc. (mg/L)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	90	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.1
CaCl ₂ ·2H ₂ O	6	CoCl ₂ ·6H ₂ O	1.9
FeCl ₃ ·6H ₂ O	1.5	NiSO ₄ ·6H ₂ O	6.5
MnCl ₂ ·4H ₂ O	6.5	H ₃ BO ₃	0.1
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1.7	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0.6
Yeast extract	1		

2.2 실험 장치 및 방법

F/M비에 따른 활성슬러지의 EPS 생성량 변화 및 fouling에 미치는 영향을 평가하기 위해 F/M비가 일반적인 활성슬러지 운전조건(활성슬러지 공법은 약 0.2~0.4 kg-BOD/kg-MLSS/d)보다 매우 낮거나 높은 조건을 형성하였다. F/M비 0 조건은 미량원소를 제외한 기질이 주입되지 않는 조건, F/M비 0.7은 기질이 과량 주입되는 조건이며, F/M비 0.2를 대조군(control)으로 하여 평가를 진행하였다.

실험에 사용한 인공하수는 활성슬러지의 최적 배양 조건이라고 알려진 C/N/P비를 적용하였으며, 설정한 F/M비에 따라 기질의 양을 조절하였다. F/M비가 0.2

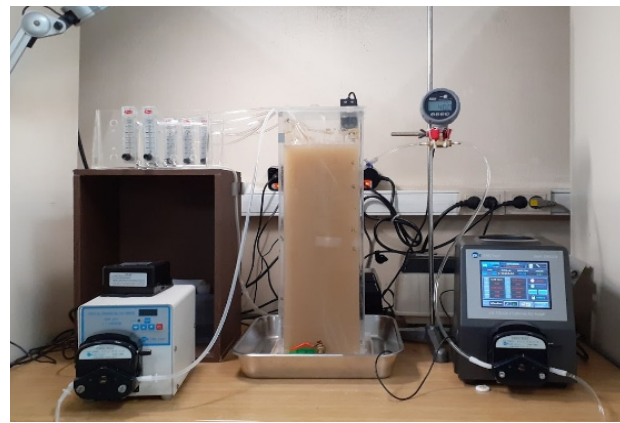


Fig. 2. Photo for lab-scale MBR set-up.

Table 3. Experimental condition for MBR reactor

Working volume	10 L	Type	CSTR
Flux	20 LMH (14.1 mL/min)	Temp.	25 ~ 30°C
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 influent	F/M ratio 0	F/M ratio 0.2	F/M ratio 0.7
	COD : N : P = 100 : 5 : 1 C (Glucose) : N (NH ₄ Cl) : P (K ₂ HPO ₄ , KH ₂ PO ₄) = 37.5 : 5 : 1 NaHCO ₃ 100 ~ 200 mg-C/L Nutrient solution 1 mL/L		

일 때 인공하수의 유기물 및 영양염류 농도는 307.8 mg-C/L, 41 mg-N/L, 8.2 mg-P/L이며, F/M비가 0.7일 때는 1077.4 mg-C/L, 143.6 mg-N/L, 28.7 mg-P/L이다.

Working volume 10 L의 연속식 반응조에 슬러지를 7,000 mg/L로 접종하였으며, 실험장치 구성은 Fig. 2와 같다. 분리막은 차아염소산으로 미리 세척 후, 친수화하여 반응조 내에 설치하였다. 막의 유효면적과 HRT를 고려하여 투과유속은 20 LMH로 설정하였으며, 막 표면에 부착된 cake layer 및 오염물질을 제거하기 위해 주기적으로 역세척을 수행하였다 (Table 3). TMP가 한계차압에 도달하고 flux가 안정화되는 시점까지 실험을 진행하였다.

2.3 분석방법

2.3.1 EPS 추출 및 분석

활성슬러지의 sEPS는 용존된 형태이기 때문에 주로 원심분리, 여과 등의 방법을 사용하며 본 연구에서는 0.45 μm 공극의 GF/C 여과지로 여과하여 여액을 sEPS라 하였다.

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). 본 연구에서는 측정이 간편한 열처리법을 사용하였다. 각 반응조에서 시료를 4 mL 채취하여 13,500 rpm으로 10분간 원심분리하고 상등액을 폐기하여 용존성 물질을 모두 제거한다. 그 후 0.9% NaCl 용액을 같은 부피로 채워 재현탁시키고 80°C에서 10분간 열처리하였으며, 이를 13,500 rpm으로 30분간 원심분리하여 상등액을 GF/C 여과지로 걸러 여액을 bEPS로 하였다.

추출된 sEPS와 bEPS의 총량 분석시 TOC analyzer (TOC-V, SHIMADZU Co., Japan)를 이용하였고, EPS의 성분 분석을 위해 단백질은 Pierce BCA assay kit (Thermo Fisher Scientific Co., USA)를 이용하였으며, 다당류는 페놀황산법에 의해 측정하였다. 본 연구에서는 탄소원으로 glucose를 사용하였으며, glucose는 환원당으로 단백질과 다당류 측정시 발색을 진하게 하여 EPS를 과대평가하는 원인이 된다. 따라서 SN법에 따라 측정하고자 하는 시료 내 glucose를 정량하고, glucose를 표준물질로 하여 작성한 BCA법과 페놀황산법 검량선을 이용하여 정량한 glucose 농도에 해당하

는 흡광도를 원시료의 흡광도에서 제하는 방법을 사용했다. SN법은 DNS법에 비해 민감도가 높아 10~200 mg-glucose/L의 저농도의 시료에 적합하다.

2.3.2 여과저항 측정

투과 flux는 분리막 단위 면적을 단위 시간 동안 통과하는 유량으로 정의되며, (Eq. 1)과 같이 막간차압과 투과수의 점성, 여과저항으로 표현할 수 있다. 이에 따라 총여과저항은 (Eq. 2)와 같이 막간차압과 투과수의 점성 및 여과저항의 함수로 나타낼 수 있다. 분리막에선 fouling 발생시 막간차압이 증가하며, 압력 손실이 발생함에 따라 투과유량이 감소하는 현상이 나타난다. 따라서 TMP와 flux를 이용하여 막에 가해지는 여과저항을 도출할 수 있으며, 이를 통해 fouling 발생 정도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 분리막 fouling을 정량적으로 해석하기 위해 가장 보편적인 직렬 여과저항 모델을 사용하였으며, (Eq. 3)과 같이 flux를 제한하는 주요 저항인자를 각 저항의 합으로 나타낼 수 있다.

막의 고유저항(R_m)은 실험 0일차에 오염되지 않은 분리막을 증류수에 담가 TMP와 flux를 측정하여 도출한다. 총 여과저항(R_t)은 실시간 측정이 가능하며, 여과시의 TMP와 flux를 측정하여 도출한다. 막 내부 오염 저항(R_f)은 실험 종료시 분리막을 반응조에서 꺼내 막 표면을 증류수로 세척하여 케이크 층을 제거한 후 측정한다. 케이크 저항(R_c)은 (Eq. 3)에 따라 R_t 에서 R_m , R_f 를 제하여 나타낸다.

F/M비가 높은 조건에서 기질소비에 의해 UAP가 증가하여 R_f 또한 증가하며, F/M비가 0일 때 bEPS의 감소에 따라 R_c 비율이 감소할 것으로 예상된다. 따라서, 여과저항은 본 연구에서 sEPS, bEPS가 fouling에 미치는 영향을 평가하기 위한 방법으로서 활용된다.

$$J = \frac{dV}{Adt} = \frac{\Delta P}{\eta R} \quad (1)$$

$$R = \frac{\Delta P}{\eta J} \quad (2)$$

$$R_t = R_m + R_f + R_c \quad (3)$$

J : 투과 플럭스(LMH, L/m²/hr), V : 단위 시간당 통과 유량(L/hr), A : 분리막 단위 면적(m²), ΔP : 막간차압



(pa), η : 투과수 점성(Pa·s), R : 여과저항(m^{-1}), R_i : 총여과저항(m^{-1}), R_m : 막의 고유저항(m^{-1}), R_f : 막 내부오염저항(m^{-1}), R_c : 케이크층 저항(m^{-1})

3. 결 과

3.1 F/M비가 EPS 생성량 및 조성에 미치는 영향

3.1.1 F/M비가 EPS 생성량에 미치는 영향

F/M비 0 조건은 기질이 주입되지 않아 BAP만 형성되는 조건이며, F/M 0.2(control) 조건은 일반적인 활성슬러지 운전조건으로, UAP와 BAP가 모두 존재할 수 있는 조건이다. F/M비 0.7은 기질이 과량 주입되어 UAP만 존재할 것이라고 판단되는 조건이다. F/M비 0.2와 0.7 조건은 기질이 주입됨에 따라 기질 소비과정에서 UAP가 발생하며, 이에 따라 sEPS가 40 mg/L, 1,500 mg/L까지 증가한 것으로 사료된다 (Fig. 3).

F/M비 0인 조건에서 슬러지는 기질이 부족하기 때문에 sEPS를 기질로서 활용하며, bEPS는 세포표면에서 분리되거나 가수분해되어 BAP의 형태로 존재하게 된다 (Laspidou and Rittmann, 2002; Meng et al., 2009). 이용할 수 있는 기질이 BAP 형태뿐이기 때문에 bEPS의 분해가 활발하게 나타나고, 이 과정에서 생성된 BAP 형태의 고분자를 기질로서 활용했기 때문에 실험기간 동안 MLSS가 약 5,000 mg/L 감소하였으며, bEPS는 약 200 mg/L 감소하였다 (Fig. 4). MLSS와 bEPS의 감소에 따라 BAP가 생성되었음에도 세포가

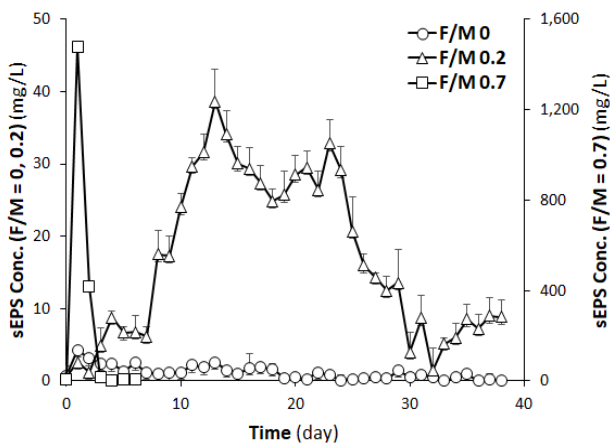


Fig. 3. Effects of F/M ratio to sEPS production.

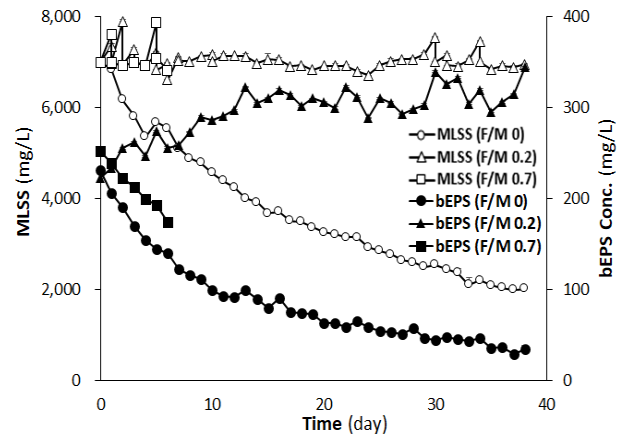


Fig. 4. Effects of F/M ratio to MLSS and bEPS conc.

성장하기에 부족한 양이기 때문에 sEPS가 5 mg/L 이하로 유지된 것으로 사료된다. 또한, MLSS 변화곡선의 기울기가 점점 감소함에 따라 cell decay에 의해 생성한 고분자 유기물을 세포의 생명유지를 위한 목적으로 사용하는 단계를 넘어서 사멸에 가까운 수준에 도달했다고 판단된다.

F/M비 0.2 조건은 일반적인 활성슬러지 배양조건으로 MLSS가 유지되며, bEPS로서 유기물이 축적되는 현상이 나타난다. F/M비 0.7 조건은 단시간에 TMP가 한계차압에 도달함에 따라 약 6일간 운전하였으며, 해당기간 동안 꾸준히 MLSS가 증가하였으나, bEPS는 감소하였다. F/M비가 0.5 이상인 경우 사상균의 증식이 활발하게 나타나며(Meng et al., 2006), 사상균과 호기성 박테리아의 기질소비속도 차이에 따라 기질경쟁이 발생했을 가능성이 있다.

3.1.2 F/M비가 EPS 조성에 미치는 영향

F/M비 0, 0.2, 0.7 조건에서 P-sEPS와 C-sEPS의 P/C비는 Fig. 5와 같다. P/C비는 유입수의 조성에 따라 변화하며, 본 연구에서는 C/N/P비를 일정하게 하여 F/M비에 따른 EPS의 조성변화 및 P/C를 변화를 파악하였다. sEPS가 fouling에 미치는 영향을 확인하기 위해 BAP와 UAP의 생성원리(Fig. 1)를 참고하여 생성량이 많은 것으로 예상되는 구간의 P/C비 변화를 나타내었다. F/M비 0 조건은 BAP가 생성되는 조건으로, BAP는 bEPS의 가수분해 및 cell의 분해에 따라 생성되기 때문에 MLSS 감소율이 높은 7일차에서의 P/C비를 나타내었다. F/M비 0.2와 0.7 조건은 기질사용에 따라 UAP 생성이 예상되며, sEPS 발생량이 급격하게 증가

pp. 187-196

pp. 197-204

pp. 205-225

pp. 227-235

pp. 237-246

하는 구간에서의 P/C비를 나타냈다. 이에 따라 F/M비 0.2 조건은 실험 1~13일차에서의 평균 P/C비, F/M비 0.7 조건은 실험 1~2일차의 평균 P/C비로 나타냈다.

F/M비 0은 기질을 공급하지 않은 조건으로, bEPS의 가수분해 및 내생호흡에 따라 sEPS의 대부분이 BAP 일 것으로 유추할 수 있다. F/M비 0.2와 0.7은 기질이 주입된 조건으로 미생물이 기질을 이용하는 과정에서 UAP가 생성된다. F/M비 0.2 조건에서 UAP는 BAP에 비해 P/C비가 높다는 연구결과와 동일한 경향성을 보이며, 특히 F/M비 0.2 조건에서 F/M비 0 조건 대비 약 2배가량 높은 P/C비를 나타낸다. Protein은 소수성 물질로서, MBR에서 주로 사용되는 소수성 분리막에 대한 부착성이 높아 fouling을 유발할 가능성이 높은 물질로 알려져 있다. F/M비 0.2 조건은 일반적인 활성슬러지 운전조건으로 MBR 운전에도 적용할 수 있으며, 본 실험결과와 유사하게 UAP 발생에 따라 P/C비의 증가가 유도될 수 있다.

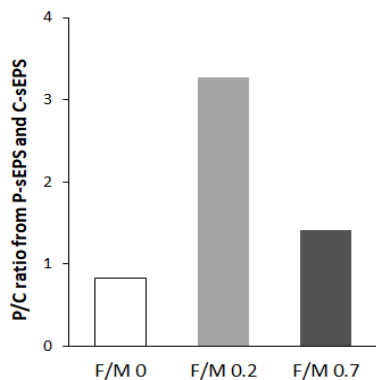


Fig. 5. P/C ratios calculated from P-sEPS and C-sEPS according to F/M ratio.

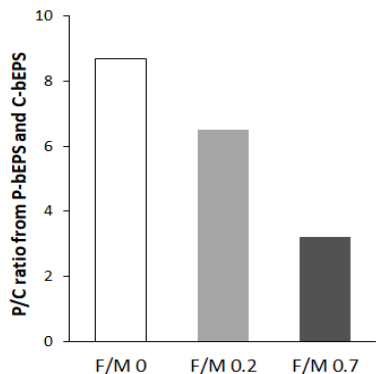


Fig. 6. P/C ratios calculated from P-bEPS and C-bEPS according to F/M ratio.

유입기질의 양이 과도하게 높은 F/M비 0.7에서는 기질 주입량이 많음에도 P/C비가 비교적 낮게 나타난다. 이는 F/M비가 과도하게 높은 비정상적인 운전조건으로, F/M비가 0.5 이상인 조건에서 사상균이 대량 증식한다는 연구결과와 동일하게(Meng et al., 2006) 실험 1~2일차에 사상균이 빠르게 증식한다. 사상균의 개체수 증가에 따라 단기간에 급격한 TMP 증가 및 flux 감소가 나타나며, 2일차에 flux 감소에 따른 유입 기질의 양 감소로 사상균 오염이 점차 회복되나 활성슬러지가 분비한 EPS가 fouling에 미치는 영향을 평가하기에는 적합하지 않았다.

F/M비 0, 0.2, 0.7 조건에서 P-bEPS와 C-bEPS의 P/C비는 Fig. 6와 같다. F/M비가 높은 조건에서 유기물 소비량 증가에 따라 sEPS 중 UAP의 증가가 나타나는 것과 반대로 bEPS에서는 F/M비가 높을수록 P/C비가 낮게 나타났다. 그러나 본 결과에서 F/M비 0 조건의 bEPS 총량은 약 20 mg/L로 타 조건의 10%에 불과하며 P-bEPS, C-bEPS 총량 모두 낮기 때문에 P/C비를 유의미한 결과로 보기 어렵다. 또한 유입기질의 양이 과도하게 높은 F/M비 0.7 조건에서는 기질 주입량이 많음에도 P/C비가 비교적 낮게 나타난다. 이는 F/M비가 과도하게 높은 비정상적인 조건이기 때문에 단기간에 사상균의 대량 증식으로 활성슬러지의 EPS 변화를 평가하기 어려운 조건이라고 판단된다.

3.2 F/M비가 여과저항에 미치는 영향

본 실험에서 F/M비 0, 0.2 조건은 38일차에, F/M비 0.7 조건은 6일차에 종료하였다. 운전 종료시 분리막을 반응조에서 꺼내어 막의 오염정도와 막 내부오염 및 케이크 층에 의한 여과저항 분포를 확인하였으며, Fig. 7에 나타내었다.

F/M비가 0일 때, 대부분의 여과저항은 막 내부오염에 의한 것으로, 전체 여과저항의 약 68%를 차지한다. Cake layer의 형성은 주로 bEPS가 작용한다고 알려져 있으나, 본 조건은 bEPS를 BAP형태로 가수분해하여 기질로서 이용하였기 때문에 bEPS 감소에 따라 R_c 의 비율이 감소하며 R_f 가 지배적이다.

F/M비 0.2 조건에서는 F/M비 0에 비해 케이크층의 여과저항이 크게 증가하였으며 이는 전체 여과저항의 약 33%에 해당한다. 이는 기질이 주입되는 조건으로, 기질 소비에 따른 UAP의 생성으로 sEPS가 증가하여



F/M비 0 조건에 비해 fouling 유발 가능성이 높기 때문이다. 또한, bEPS 형성이 유도되는 조건에서 케이크층 저항의 증가함에 따라 bEPS가 케이크층의 형성에 기여한다는 선행연구와 일치하는 결과를 보인다.

F/M비 0.7은 기질이 과량 주입되는 조건으로, 실험 초기에 sEPS가 빠르게 생성될 것으로 예상하였다. 기질이 충분히 존재한다면, bEPS가 가수분해되어 BAP를 형성할 확률이 적으며, 이에 따라 bEPS 또한 축적되어 함량이 증가할 것으로 예상되었다.

이에 fouling 발생정도 확인을 위해 F/M비에 따른 TMP 및 flux 변화를 Fig. 8에 나타내었으며, 각 조건에서 sEPS와 bEPS의 농도는 Fig. 9와 같다.

F/M비가 0인 조건에서는 TMP와 flux가 비교적 낮으며, 막 오염속도가 느려 flux의 변화가 적었다. 이는 sEPS와 bEPS 총량 모두 감소하는 형태로 운전되어 막

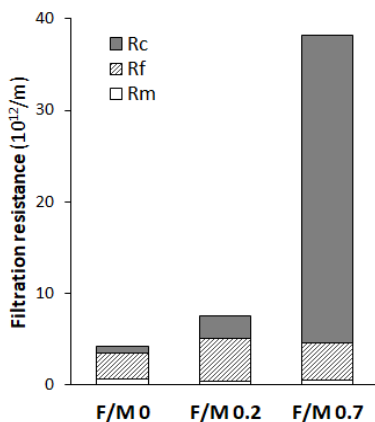


Fig. 7. Filtration resistance variations according to F/M ratio.

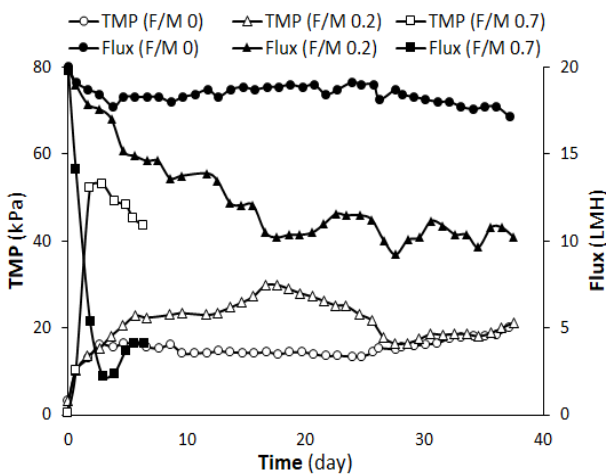


Fig. 8. TMP and flux variations according to F/M ratio.

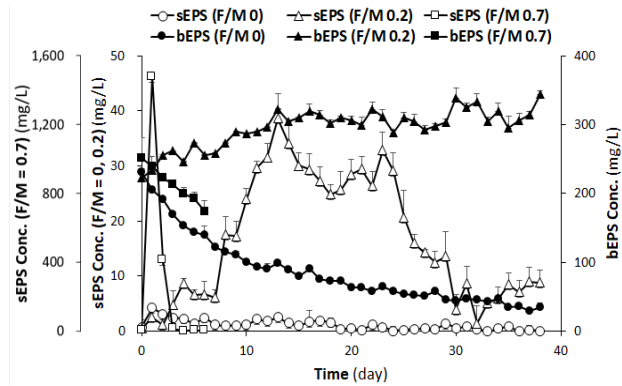


Fig. 9. sEPS and bEPS variations according to F/M ratio.

오염을 유발시킬 EPS 등의 물질이 적기 때문이라고 사료된다.

반면, F/M비가 0.2인 조건에서는 기질 소비에 따른 UAP의 발생으로 sEPS가 증가하며, bEPS도 축적된다. 이 조건에서는 sEPS 농도가 급격하게 증가하는 구간에서 TMP 또한 상승하였으며, flux는 꾸준히 감소하여 약 13 일차에 여과저항이 $1 \times 10^{11}/m$ 까지 상승하였다. 이후, sEPS의 농도 감소에 따라 TMP가 회복되나 flux는 회복되지 않았으며 여과저항은 약 $6 \times 10^{12}/m$ 로 유지되었다.

F/M비 0.7의 경우 실험초기에 유기물 과부하에 따라 sEPS가 빠르게 생성되고, 사상균이 증식하였으며, 사상균은 부착성 및 응집성을 가지기 때문에 막 표면에 부착되어 케이크 층을 형성한 것으로 판단된다 (Cosenza et al., 2013). 이에 따라 실험 2~3일차에 flux가 90%가량 감소하였으며, 유입수량 감소에 따라 F/M비가 감소하여 사상균의 증식이 억제되어 이후 TMP와 flux가 일부 회복되는 현상이 나타났다. 실험이 진행됨에 따라 EPS 농도 및 함량이 감소하였으나, 실험 2일차에 케이크 층이 빠르게 형성되어 주기적인 역세척을 수행함에도 제거되지 않은 것으로 추측된다. 이에 따라 실험 종료시점에서 케이크 층의 여과저항이 가장 크게 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 효율적인 MBR 운영을 위한 기초연구로서 fouling 발생특성을 이해하기 위해 F/M비가 EPS 및 fouling에 미치는 영향을 평가하였다. sEPS와 bEPS가 막 내부오염 및 cake layer 형성에 기여하는 것으로 알려져 있기 때문에 MBR의 일반적인 F/M비보다 매우

낮거나 높은 조건을 조성하여 EPS와 여과저항의 관계를 실험적으로 확인하였다.

F/M비가 0인 조건은 기질이 고갈됨에 따라 bEPS의 가수분해를 통해 BAP를 형성하여 기질로 이용하였으며, bEPS 감소에 따라 R_c 의 비율이 18%로 가장 낮게 나타났다. 일반적인 MBR 운전조건에서는 기질소비에 따른 UAP가 증가하며, 기질이 고갈된 조건 대비 높은 P/C비를 나타낸다. 또한 bEPS의 축적에 따라 R_f 와 R_c 모두 높은 값을 나타내 fouling 유발 가능성이 높다고 평가하였다. F/M비가 0.7 조건에서는 기질이 과량 주입됨에 따라 UAP 발생량이 급격히 증가하며, 사상형균의 증식이 유도되었다. UAP의 증가에 따라 여과저항의 증가가 나타나, fouling에 대한 EPS의 영향을 평가하기에는 적합하지 않은 조건이라고 판단된다.

결론적으로, F/M비가 EPS의 생성 및 fouling에 미치는 영향을 평가하였을 때, F/M비가 높을 때 sEPS 발생량과 bEPS 함량이 증가하는 것을 실험적으로 확인하였으며, EPS의 양이 여과저항과 비례관계를 가짐에 따라 EPS가 fouling에 미치는 영향이 크다고 판단된다. 향후, 막의 효율적 관리를 위해 MBR 운전에서 적합한 범위 내에서 다양한 F/M비를 조성함으로써 EPS의 발생특성 및 fouling에 미치는 영향을 평가하기 위한 연구를 지속할 필요가 있다.

사 사

이 논문은 2019년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며 (NRF-2019R1A2C1084155) 이에 감사드립니다.

References

- Aquino, S.F. and Stuckey D.C. (2008). Integrated model of the production of soluble microbial products (SMP) and extracellular polymeric substances (EPS) in anaerobic chemostats during transient conditions, *Biochem. Eng. J.*, 38(2), 138-146.
- Babatsouli, P., Palogos, I., Michalodimitraki, E., Costa, C. and Kalogerakis, N. (2015). Evaluation of a MBR pilot treating industrial wastewater with a high COD/N ratio, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 90(1), 26-33.
- Cosenza, A., Di Bella, G., Mannina, G. and Torregrossa, M. (2013). The role of EPS in fouling and foaming phenomena for a membrane bioreactor, *Bioresour. Technol.*, 147, 184-192.
- Lapidou, C.S. and Rittmann, B.E. (2002). A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass, *Water Res.*, 36(11), 2711-2720.
- Lee, S. and Kim, M.H. (2013). Fouling characteristics in pure oxygen MBR process according to MLSS concentrations and COD loadings, *J. Memb. Sci.*, 428, 323-330.
- 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.
- Meng, F., Yang, F., Xiao, J., Zhang, H. and Gong, Z. (2006). A new insight into membrane fouling mechanism during membrane filtration of bulking and normal sludge suspension, *J. Memb. Sci.*, 285(1-2), 159-165.
- Meng, F., Zhang, S., Oh, Y., Zhou, Z., Shin, H.S. and Chae S.R. (2017). Fouling in membrane bioreactors: An updated review, *Water Res.*, 114, 151-180.
- Menniti, A. and Morgenroth, E. (2010). Mechanisms of SMP production in membrane bioreactors: choosing an appropriate mathematical model structure, *Water Res.*, 44(18), 5240-5251.
- 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.
- Ramesh, A., Lee, D.J. and Hong, S.G. (2006). Soluble microbial products (SMP) and soluble extracellular polymeric substances (EPS) from wastewater sludge, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 73(1), 219-225.
- Seviour, R. and Nielsen, P.H. (Eds.). (2010). *Microbial Ecology of Activated Sludge*. IWA publishing, 2010.
- 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.
- 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.