

## 혐기성 소화액의 막분리를 위한 전기응집 전처리 연구

김신영<sup>1</sup>, 장인성<sup>1\*</sup>, 김장규<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>호서대학교 환경공학과, <sup>2</sup>(주)부강테크

### Application of electro-coagulation for the pretreatment of membrane separation of anaerobic digestion effluents

Shin-Young Kim<sup>1</sup>, In-Soung Chang<sup>1\*</sup>, Jang-Kyu Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Hoseo University, <sup>2</sup>BKT Co., Ltd.

**요약** 본 연구에서는 분리막을 이용하여 혐기성소화액을 분리막으로 고/액 분리할 때 발생하는 막오염을 방지하기 위하여 전기응집을 전처리 공정으로 적용 가능한지 여부를 평가하였다. 전기응집 공정의 전극면적, 전류밀도 및 접촉시간에 따른 막오염 저감 효과를 분석하였다. 전극 침지 면적이 작은 경우 전계의 세기가 높아져 미생물 플록 및 셀의 파괴 현상으로 인한 용존 COD의 증가 현상이 관찰되었으나, 전극 침지 면적이 큰 경우에 용존 COD는 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 T-P는 전극에서 용출된 알루미늄 이온과 침전하여 전기응집 후 크게 감소하였다. 전류밀도가 증가함에 따라 막 투과 플럭스가 증가하여 결과적으로 막오염 저항값 (Rc+Rf)은 감소하였다. 혐기성 소화액의 입자 크기는 전기응집 후에 약간 증가하였으나 입자크기 증가가 막오염 저감의 직접적인 원인은 아닌 것으로 나타났다. 전기응집으로 발생한 AlPO<sub>4</sub>와 같은 무기성 부유 물질이 분리막 표면에서 dynamic membrane으로 작용하여 막오염을 저감시킨 것으로 나타났다.

**Abstract** The aim of this study was to confirm the feasibility of the electro-coagulation process as a pre-treatment for the membrane separation of anaerobic digestion effluents to minimize membrane fouling. The reduction of membrane fouling was evaluated according to the number of electrodes (immersed surface area of electrodes), current density and contact time. In the case of the small surface area of electrodes, the increased electric field strength resulted in a soluble COD increase due to the destruction of the microbial flocs and/or cells, whereas large changes in the soluble COD were not observed in the case of the high surface area of electrodes. On the other hand, the T-P concentration decreased as a result of the precipitation of aluminum ions and phosphates. The membrane permeation flux increased and the fouling resistance (Rc+Rf) decreased with increasing electric current density. Although the particle size of the anaerobic digestion effluent increased slightly, it was not related directly to the reduced fouling phenomena. The main mechanism for the enhanced flux was attributed to the inorganic particulate produced during electrocoagulation, such as AlPO<sub>4</sub>, which acted as a dynamic membrane deposited on the membrane surface.

**Key Words** : Anaerobic digestion effluents, Dynamic membrane, Electro-coagulation, Membrane fouling

### 1. 서론

최근 폐자원의 에너지화에 대한 관심이 증가하고 있는 시점에서 '가축분뇨를 활용한 자연 순환농업 추진대책'과 '신에너지 및 재생에너지 개발 이용 보급 촉진법'의

개정으로 바이오가스를 이용하여 생산한 전력이 실질적으로 판매가 가능하게 되었다. 이에 따라 혐기성 소화(anaerobic digestion) 공정 설비, 즉 BGP (biogas plant)의 확산이 증대될 것으로 전망된다. 혐기성 소화 공정은 대표적인 폐수처리 및 슬러지 처분 방법 중 하나로, 환경

이 논문은 2013년도 호서대학교의 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구 (2013-0305) 임을 밝힙니다.

\*Corresponding Author : In-Soung Chang(Hoseo Univ.)

Tel: +82-41-540-57447 email: cis@hoseo.edu

Received March 7, 2014

Revised May 8, 2014

Accepted July 10, 2014

문제를 유발하는 축산분뇨, 음식물쓰레기, 농축산 폐기물 등과 같은 고농도 폐수 내에 있는 유기물을 소화하여 메탄가스, 즉 바이오가스와 소화액을 생성한다[1]. 여기서 발생하는 소화액은 여전히 높은 부유물질 (SS, suspended solids)을 포함하고 있기 때문에 고/액 분리 과정을 거쳐 탈수케익과 탈수탈리액으로 분리된다. 탈수 케익은 퇴비화공정 또는 해양투기, 소각 등과 같은 방법으로 최종 처분되고 탈수탈리액은 일반적인 폐수처리 공법인 활성슬러지공법의 전단으로 유입되어 처리된다[2].

혐기성 소화액의 탈수방법은 크게 중력을 이용한 탈수법과 기계적인 탈수법으로 나눌 수 있다. 건조상(drying beds)이나 건조용라군(drying lagoons)과 같은 탈수법의 경우, 유지 및 운전비용이 적게 소요된다는 장점을 지닌 반면 넓은 부지가 소요되며 악취발생 등과 같은 단점이 있다. 원심분리 (centrifugation), 진공여과 (vacuum filtration) 및 가압여과 (pressured filtration) 등과 같은 기계적인 탈수법의 경우, 비교적 처리시간과 부지가 적게 소요되나 다량의 에너지를 소비하여 유지 및 운전비용이 상승하는 단점을 지니고 있다[3,4]. 또한 이러한 방법들은 효과적인 탈수를 위하여 화학약품을 첨가하는 추가 공정이 필요하기도 하다.

이러한 단점들을 보완하고 공정의 단순화가 가능하며 높은 고액/분리 효율을 가지며 액비의정화 처리도 가능한 분리막 공정 (membrane separation)이 바람직한 대안 중의 하나로 평가받고 있다. 그러나 혐기성 소화액에는 여전히 높은 농도의 부유물질이 포함되어 있어서 막분리 공정에 바로 적용할 경우 심각한 막오염 (membrane fouling)을 유발하여 운전압력 증가 및 에너지 소비의 증가로 나타나기 때문에 적절한 전처리 없이 막분리 공정을 적용하기에는 큰 어려움이 있다.

본 연구에서는 와류발생형 막모듈을 이용한 혐기성 소화액의 고액 분리를 적용하기에 앞서, 높은 농도의 부유물질을 저감하기 위한 방안으로 전기응집 (electrocoagulation) 공정을 도입하고자 하였다. 전기응집 공정은 시스템 구성이 간단하고 콤팩트하여 부지면적 소요가 적으며 화학약품의 사용에 수반되는 약품의 운송, 이송, 보관 및 사용에 따른 불편함과 화학약품의 사용에 수반되는 안전조치 등을 회피할 수 있는 공정으로 판단되어 막분리 공정의 전처리 방안으로 선택되었다. 따라서 전기응집 공정을 통한 혐기성 소화액의 전처리가 막오염 저감에 미치는 영향을 확인하고 평가하는 것이 본 연구

의 목적이라고 할 수 있다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

본 연구에 사용한 혐기성 소화액 시료는 A시에 소재한 하수종말처리장의 혐기성 소화조 후단에서 채취하였다. 시료는 축산폐수, 분뇨폐수 및 활성슬러지 공정의 잉여슬러지 등을 원수로 하여 약 35℃에서 운영되는 중온 소화조에서 채취하였다. 채취된 시료의 성상을 분석하여 그 결과를 Table 1에 제시하였다.

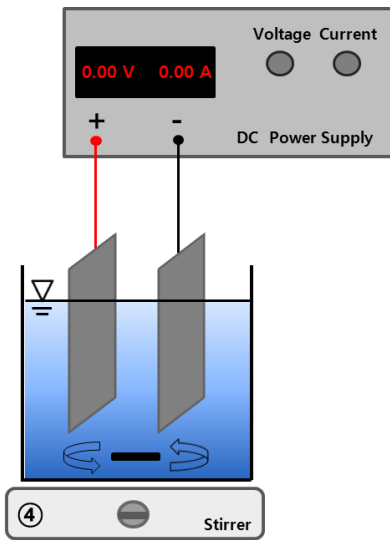
[Table 1] Composition of anaerobic digestion effluents

Parameter	Unit	Value
Temperature	℃	34.3
pH	-	5.01
Conductivity	ms/cm	2.52
SCOD	mg/ℓ	3,400
Soluble T-N	mg/ℓ	310
Soluble T-P	mg/ℓ	243
SS	mg/ℓ	17,196
VSS	mg/ℓ	14,754

### 2.2 실험 장치 및 방법

#### 2.2.1 전기응집 실험장치

본 실험에 사용된 전기응집 실험 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 직류전원공급장치, 반응조 및 전극으로 구성되어 있다. 직류전원공급장치 (DC power supply, UDP-5020, unicorn tech)는 최대전압 50V, 최대전류 20A까지 조절 가능하다. 일반적으로 전기응집에 사용되는 전극의 재료로는 알루미늄 (aluminum), 철 (iron), 연강 (mild steel) 등이 있다. 본 실험에 사용된 전극재료는 알루미늄으로 철에 비해 알루미늄의 응집 효율이 높다는 Reza Katal 등[5]과 Patrick Drogui 등[6]의 연구를 참조하여 결정하였다.



[Fig. 1] A schematic of electro-coagulation apparatus

전극의 개수는 (i) 양극 1개, 음극 1개, 총 2개의 전극을 이용하여 실험하거나 (ii) 양극 5개, 음극 5개, 총 10개의 전극을 이용하는 서로 다른 두 가지 실험 조건으로 진행되었다. 실험 (i)의 전기응집 반응조는 1L 부피의 비커를 이용하였으며 비커 위쪽으로 전극을 고정하였다. 실험 (ii)의 전기응집 반응조는 실용적 3L의 직육면체 형태로 아크릴로 제작하여 사용하였다. 반응조의 위쪽에 2mm 간격의 홈을 만들어 전극을 고정시킬 수 있도록 제작하였다. 전극의 크기는 7cm(W) x 18cm(L) x 0.1cm(H) 이었으며, 반응기 하단에 교반기를 두어 마그네틱 바를 이용하여 교반하여 완전혼합이 되도록 하였다.

실험 (i)은 전극 간의 상호작용을 배제하기 위하여 전극 개수는 양극과 음극 각각 1개의 전극을 사용하여 mono-polar의 형태로 체결하였고 전극간격은 3cm로 조절하였다. 시료량은 500mL이었으며 전류밀도는 50, 100, 200 A/m<sup>2</sup>으로 변화시켜 실험하였다. 전기응집시간, 즉 접촉시간은 최대 60분으로 하였다. 실험 중에는 교반기를 가동시켜 완전혼합이 되도록 교반하며 실험을 진행하였다.

실험 (ii)는 실험 (i)에 비하여 전극의 침지면적을 크게 하기 위하여 양극과 음극 각각 5개씩 총 10개의 전극을 역시 mono-polar 형태로 체결하였다. 전극간격은 2cm가 되도록 조절하였다. 시료량은 1L이었으며 전류밀도는 100 A/m<sup>2</sup>으로 고정하여 실험하였다. 전기응집시간, 즉 접촉시간은 최대 60분으로 하였다. 전기응집 운전시에는

교반기를 가동하여 혼합하였다.

접촉시간과 전류밀도에 따른 pH, 온도, 전기전도도 등은 매 분마다 확인하였으며 용존성 COD (SCOD, soluble-COD), 용존성 T-N, 용존성 T-P, SS, VSS 및 입도분석을 위한 시료는 30분마다 샘플링하여 분석하였다. 전기응집의 운전조건을 Table 2에 정리하여 제시하였다.

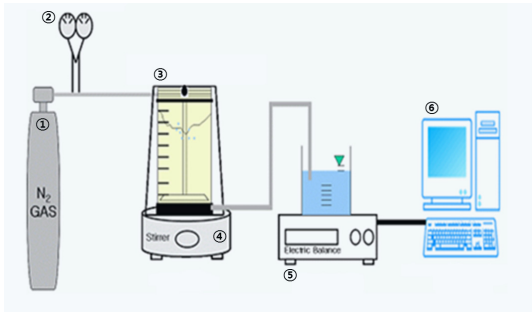
[Table 2] Operating condition of electro-coagulation experiment

Parameter	Unit	Value
Working volume	mL	500
Material of electrodes	-	Aluminum (30cm <sup>2</sup> )
No. of electrode	ea	2 (Anode 1, Cathode 1)
Connection type	-	Monopolar
Current density	A/m <sup>2</sup>	50, 100, 200
Contact time	min	30
Temperature	℃	35±3

### 2.2.2 여과실험장치

분리막 여과 실험은 회분식 교반셀 (stirred batch cell, 8200, Amicon, USA)을 이용하였다. 이는 회분식 전여과 (dead-end filtration) 방식을 이용한 장치로 간단한 회분식 막 여과 실험을 수행할 수 있는 장치이다. 막을 통과한 투과수 (permeate)를 전자저울 (Satorious LP220s, Germany)에 의해 실시간 질량을 측정하여 auto-reading program을 갖춘 컴퓨터를 이용하여 플럭스 (flux)를 측정하였다.

회분식 교반셀의 모식도는 Fig. 2에 나타내었다. 회분식 여과셀의 분리막에 가해지는 막간차압 (TMP, trans-membrane pressure)은 질소실린더의 압력을 이용하여 3bar로 조절하여 사용하였다. 교반속도는 300rpm, 처리 용량은 180 mL로 모든 막 여과 실험에 동일하게 적용되었다. 여과에 사용된 분리막은 PVDF (polyvinylidenedifluoride) 재질의 막을 사용하였으며, 이는 본 실험의 기초실험에서 PES (polyethersulfone)와 PVDF 중에서 PVDF 막의 여과 저항이 작은 것을 확인한 후 결정하였다. 여과막의 분획분자량 (MWCO, molecular weight cut off)는 150,000 Da이며, 유효막면적은 30.2cm<sup>2</sup>이었다. 막 여과 운전조건 및 막의 체원을 Table 3에 요약 정리하였다.



[Fig. 2] A schematic of stirred batch cell; 1) nitrogen cylinder, 2) regulator, 3) filtration cell, 4) magnetic stirrer, 5) electronic balance, 6) Personnel computer

[Table 3] Operating condition of filtration experiment

Parameter	Unit	Value
Volume of sample	mL	180
Pressure	bar	2
Stirring speed	rpm (g)	300 (3)
MWCO of membrane	Da	150,000
Membrane material	-	PVDF

여과 실험시 전기응집을 수행한 시료의 경우 전기응집 후 온도 조절 과정을 거치지 않고 바로 여과하였다. 이는 전기응집시 변화하는 온도 또한 전기응집의 영향 중 하나로 판단되어 전기응집을 수행하는 동안 변화한 온도를 그대로 반영하여 여과실험을 진행하였다.

새로운 분리막에 증류수를 여과하여 측정된 최종물투과플럭스 ( $J_{fw}$ )를 이용하여 분리막 자체 저항( $R_m$ )을 산정하였고 혐기성소화액을 전기응집한 후 시료를 여과하는 과정에서 투과플럭스 ( $J$ )를 측정하고 이를 이용하여 총저항( $R_t$ )을 산정하였다. 이후 증류수를 이용하여 분리막 위에 쌓인 케이크 층을 제거한 후 다시 증류수를 채워 이를 여과시킴으로써 최종물투과플럭스 ( $J_{fw}$ )를 이용하여 분리막 내부 오염에 의한 저항 ( $R_f$ )을 산정하였다.

각각 계산된  $R_m$ ,  $R_f$ ,  $R_t$ 를 이용하여 직렬여과 저항 모델식,  $R_t = R_m + R_c + R_f$ 에 근거하여 분리막 표면의 케이크에 의한 저항 ( $R_c$ )을 산정하였다. 이를 통해 전처리의 유무 즉, 전기응집의 유무에 따른 막오염 정도를 평가하였다.

### 2.3 분석방법

분석 항목 및 분석 방법은 Table 4에 나타내었으며 분

석항목 중 Soluble COD, Soluble-TN 그리고 Soluble-TP는 시료를 GF/C 여과지로 거른 여액을 COD, TN, TP와 동일한 방법으로 분석하였다. 매 실험시 시료는 water bath (EYELA SB-1000)를 이용하여 온도를  $35\pm 3^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시킨 후 분석하였다.

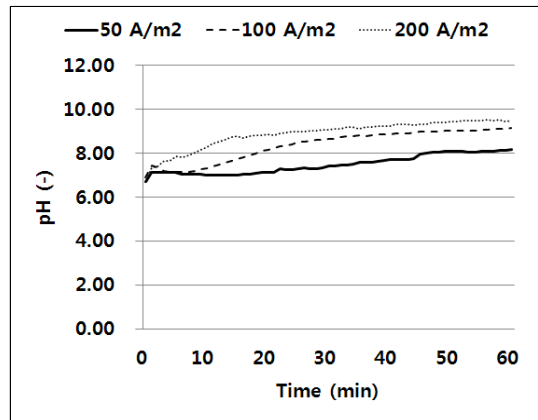
[Table 4] Analysis methods and apparatus

Item	Methods and apparatus
pH	pH meter (Hach HQ11d)
Conductivity	Conductivity meter (Hach HQ14d)
Temperature	pH meter (Hach HQ11d)
SS	Standard method
VSS	Standard method
COD	Standard method
T-N	Standard method
T-P	Standard method

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전기응집 실험 결과

#### 3.1.1 접촉시간 및 전류밀도에 따른 pH, 온도 및 전기전도도 변화

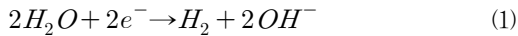


[Fig. 3] Variation of pH as a function of current density

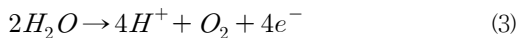
Fig. 3은 접촉시간 및 전류밀도에 따른 pH 변화를 나타내고 있다. 접촉시간이 증가함에 따라 pH가 증가하는 것을 확인할 수 있으며 전류밀도가 증가함에 따라 pH의 증가폭 또한 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 전기응집 메커니즘 중 음극 (cathode)의 표면에서 일어나는 물의 전기분해에 의한 것으로 식 (1)과 같이 발생한 수산화이

온 (OH<sup>-</sup>)에 의해 pH가 계속적으로 증가하는 것이라 볼 수 있다[7]. 즉, 양극 (anode)에서는 식 (2)와 식 (3)과 같이 aluminum 이온 (Al<sup>3+</sup>)이 발생하는 산화반응이 일어나고, 이 때 발생한 전자가 음극으로 이동하여 음극에서는 환원반응이 일어나면서 pH가 증가하는 것이다.

음극 반응식

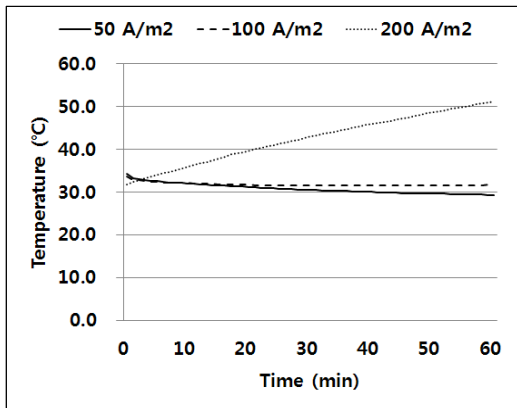


양극 반응식



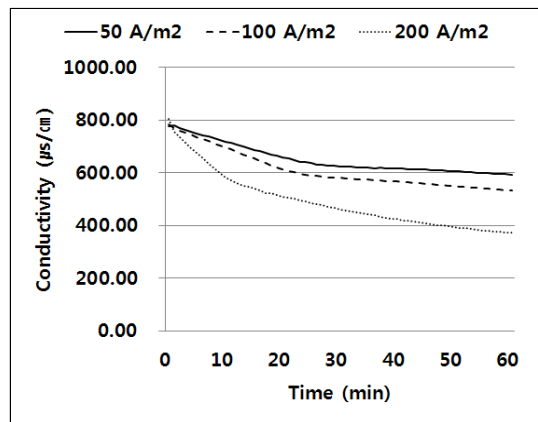
본 연구에서의 실험 결과 최소 pH 6.7에서 pH 9.5로 증가하는 것으로 나타났다. Idil Arslan-Alaton 등[8]의 연구에서는 접촉시간과 전류밀도가 증가함에 따라 pH가 점차 증가하다가 약 pH 10에 수렴하는 결과를 나타냈으며 본 연구 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

한편 접촉시간에 따른 온도 변화는 Fig. 4에 나타내었다. 전류밀도 200A/m<sup>2</sup>로 운전한 경우 접촉시간이 증가함에 따라 온도가 비례적으로 증가하였으며, 접촉시간 60분 후의 온도는 최대 51℃까지 증가하였다. 그러나 전류밀도 50과 100A/m<sup>2</sup>으로 운전한 경우에는 접촉시간 60분이 경과하여도 초기 온도에 비해 약간 감소하거나 거의 같은 온도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 특정 전류밀도 이하로 운전하였을 경우에는 온도증가가 발생하지 않는 것으로 보인다.



[Fig. 4] Variation of temperature as a function of current density

접촉시간 및 전류밀도가 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 것을 볼 수 있다[Fig. 5]. 이는 양극에서 발생한 알루미늄 이온이 응집 (coagulation)을 발생시켜 수중에 존재하는 전도성 물질이 중화되거나 발생 플럭 (floc)으로 흡수되어 전기전도도가 감소하는 것으로 이해할 수 있다. 전류밀도가 50, 100, 200으로 증가함에 따라 전기전도도가 크게 감소하는 것도 전류밀도값이 증가하면 수중으로 용출되는 알루미늄 이온의 양이 비례적으로 증가하여 응집 과정이 더욱 활발하게 발생하여 전도성 물질의 감소가 더 크게 일어나기 때문이다.



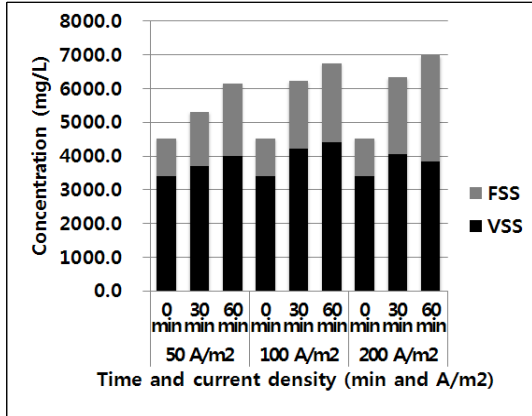
[Fig. 5] Variation of conductivity as a function of current density

### 3.1.2 접촉시간 및 전류밀도에 따른 SS와 VSS 변화

접촉시간과 전류밀도에 따른 SS와 VSS의 변화를 Fig. 6에 제시하였다. 우선 각 전류밀도 하에서 접촉시간이 증가할수록 SS는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 전류밀도가 증가하면 SS도 비례하여 증가하였다. 예를 들면 전류밀도 50 A/m<sup>2</sup>에서 접촉시간 60분 후의 SS는 약 6,100 mg/L, 전류밀도 100 A/m<sup>2</sup>에서 접촉시간 60분 후의 SS는 약 6,600 mg/L, 전류밀도 200 A/m<sup>2</sup>에서 접촉시간 60분 후의 SS는 약 7,000 mg/L이었다. 즉 접촉시간 및 전류밀도가 증가함에 따라 전기응집이 활발하게 수행되며 결과적으로 SS가 비례적으로 증가하는 것이다.

그러나 Fig. 6을 자세히 들여다보면 VSS의 변화폭은 SS의 증가폭에 비하면 그렇게 크지 않음을 알 수 있다. 이는 전기응집으로 인해 폐수중의 유기물 성분이 응집되어 전체 SS가 증가되는 부분도 있지만, 무기물 성분이 상

당부분 증가하는 영향으로 인해 전체 SS의 증가가 일어났음을 알려주고 있는 것이다. 이는 응집과정 중에서 식(4)와 같이 알루미늄 이온이 폐수중의 인산염(phosphate)과 침전반응이 발생하여 FSS (fixed suspended solids) 성분이 증가하였기 때문이다.



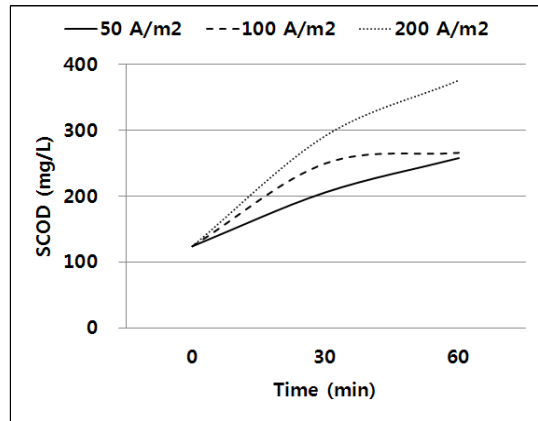
[Fig. 6] Variation of FSS and VSS as a function of current density

또한 본 연구의 전기응집 실험에 앞서 유기물 성분이 전혀 없는 물을 이용한 전기응집 예비실험에서도 전체 SS가 증가하는 결과를 보였는데 이는 양극에서 발생한 알루미늄 이온이 불용성 수산화물인  $Al(OH)_3$ 와 같은 수산화알루미늄을 형성하였기 때문에 SS가 증가한 것으로 나타났다. Ivonne Linares-Hernández 등 [9]의 연구 결과를 살펴보면 본 실험에서 나타난 pH 6.71~9.45 범위에서 알루미늄이 수산화알루미늄의 형태로 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 증가한 SS의 대부분은 유기물 성분의 VSS 증가보다는 무기물 성분, 즉 FSS의 증가로 인한 영향이 큰 것으로 판단된다.

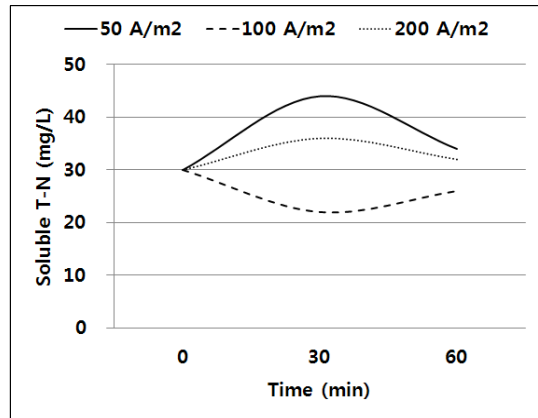
### 3.1.3 접촉시간에 따른 SCOD, soluble T-N 및 soluble T-P 변화

양극과 음극에 각각 1개씩 총 2개의 전극을 이용한 실험 (i)의 접촉시간에 따른 SCOD의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 접촉시간과 전류밀도가 증가함에 따라 혐기성 소화액 내의 SCOD의 농도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그 원인은 전압 변화에서 찾을 수 있다. 즉 실험 (i)

에서는 두 개만의 전극을 사용함으로써 전극과 전극 사이의 전압이 전류밀도  $200 A/m^2$ 의 경우 최대 50V까지 증가하였으며, 높은 전압으로 인해 전기응집과 동시에 혐기성 소화액에 존재하는 미생물 플록 및 셀이 분해 및 파괴되면서 유기물질이 모용액 (bulk solution)으로 쏟아져 나와 SCOD가 증가한 것으로 판단된다. 주목할 점은 전극간의 간격이 좁아짐에 따라 전계 (electric field)의 세기가 증가하였고 이에 따라 미생물 플록 및 세포의 파괴 및 사멸이 발생할 수 있음이다.



[Fig. 7] Variation of SCOD as a function of current density



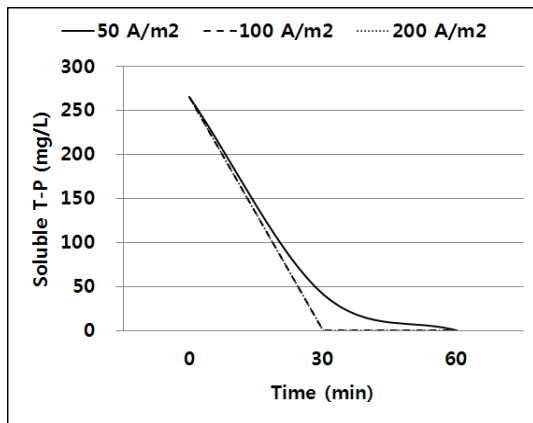
[Fig. 8] Variation of soluble T-N as a function of current density

전계의 세기 (E)는 다음 식 (5)와 같이 전압 (V)을 전극 사이의 거리 (d)로 나눈 값이기 때문에 전극 사이의 거리가 작아지면 전계가 커지게 되고, 전계가 증가하면 미생물의 사멸이 유발된다는 연구결과들[10,11]이 위의

결과를 설명할 수 있도록 뒷받침하고 있다.

$$E = V/d \quad (5)$$

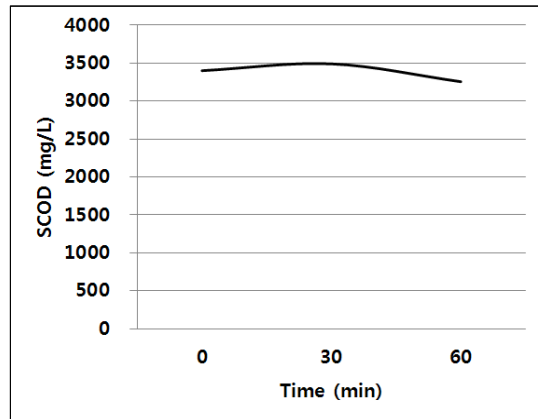
Fig. 8의 T-N의 경우에는 전류밀도 및 접촉시간에 따라 어떤 특별한 경향성을 보이지는 않는다. 반면에 T-P의 경우에는 전술한 바와 같이  $AlPO_4$ 와 같은 침전반응으로 인해 인산염 인 ( $PO_4^-$ )이 작은 전류밀도에서도 쉽게 제거되는 현상을 보이고 있다 (Fig. 9).



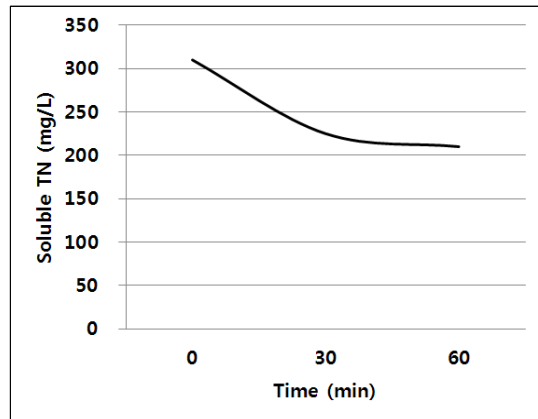
[Fig. 9] Variation of soluble T-P as a function of current density

한편 양극 5개와 음극 5개, 총 10개의 전극을 이용하여 전기응집한 실험 (ii)의 결과는 Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12에 나타내었다. 혐기성 소화액 내의 SCOD 농도는 접촉시간 0분에서 60분으로 증가함에 따라 3400 - 3500 mg/L로 큰 차이를 보이고 있지 않다. 실험 (i)에 비하여 실험 (ii)에서는 좀 더 넓은 전극 면적이 침지되었기 때문에 비교적 낮은 전압에서 운전되었고, 이로 인해 실험 (i)에서 나타난 미생물 플록 및 세포의 파괴 현상이 적게 발생한 것으로 해석된다.

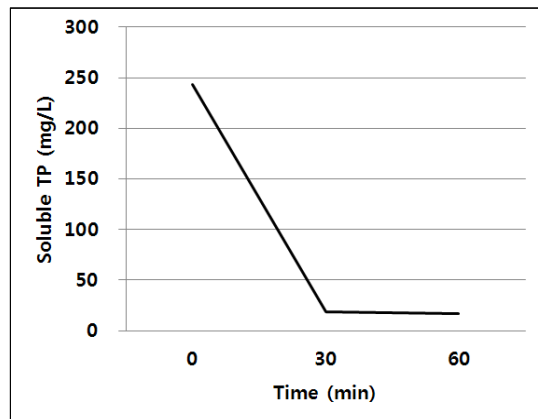
한편 Soluble T-N의 농도는 310 mg/L에서 접촉시간 60분 후에 210 mg/L로 초기농도의 32%가량이 감소하였다. Soluble T-P의 농도는 접촉시간 60분 후에 초기농도 243 mg/L에서 17 mg/L로 93% 이상 감소하여 높은 처리 효율을 나타내었다. 이는 전술한 바와 같이 양극으로부터 용출된 알루미늄이온과 시료 내에 존재하는 인산염 인이 침전하여 제거된 것으로 이해할 수 있다.



[Fig. 10] Variation of SCOD according to contact time



[Fig. 11] Variation of soluble T-N according to contact time



[Fig. 12] Variation of soluble T-P according to contact time

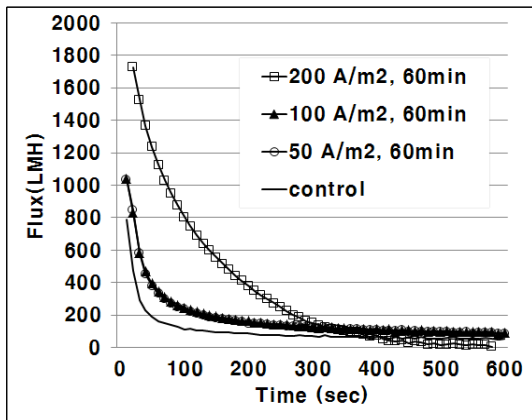


이상의 전기응집 실험 결과를 요약하면 전류밀도 및 접촉시간과 같이 전기응집에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 인자들도 중요하지만, 전극간의 간격이 좁아짐에 따라 증가한 전계로 인해 미생물 플록 및 세포의 파괴현상이 발생하지 않는 조건도 중요한 운전 인자로 평가하여야 한다.

### 3.2 여과실험 결과

#### 3.2.1 전류밀도에 따른 Flux 변화

전류밀도에 따른 flux의 변화는 Fig. 13에 나타내었다. 전기응집을 하지 않은 시료와 비교하여 전기응집을 수행한 시료의 투과 플럭스가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 전류밀도 50 A/m<sup>2</sup>와 100 A/m<sup>2</sup>의 경우 투과플럭스가 거의 유사한 경향을 나타내었으나, 200 A/m<sup>2</sup>의 높은 전류밀도에서는 원수와 비교하여 여과시간 100초 기준 약 6.6 배의 높은 투과플럭스를 나타내었다.

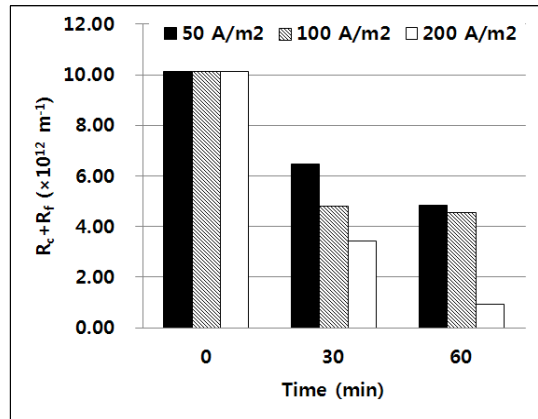


[Fig. 13] Variation of flux according to contact time as a function of current density

즉 전처리로 시행한 전기응집이 막오염을 감소시켜 투과플럭스를 증가시킨다는 것을 시사하고 있다. 즉 본 실험 결과를 통하여 전기응집이 혐기성 소화액의 막분리 전처리 공정으로의 긍정적 가능성을 평가할 수 있는 자료로 활용할 수 있다.

#### 3.2.2 접촉시간 및 전류밀도에 따른 저항값 변화

막오염 정도를 정량적으로 분석하기 위하여 직렬여과 저항모델[12]을 이용하여 각 저항값을 계산하여 비교하였다[Fig. 14].



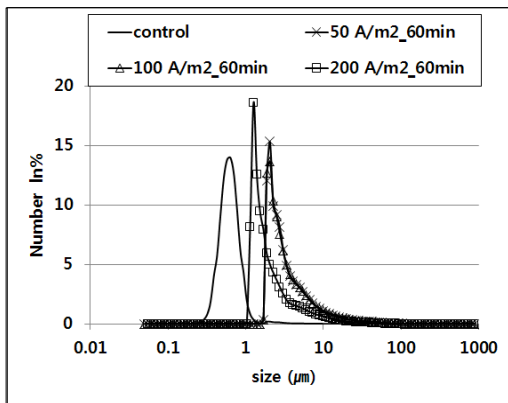
[Fig. 14] Variation of total fouling resistance values according to contact time as a function of current density

접촉시간과 전류밀도가 증가함에 따라 전체 막오염 저항 ( $R_c + R_f$ )이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 예를 들면 전류밀도 50 A/m<sup>2</sup>에서는 접촉시간 60분 후 전기응집을 가하지 않은 시료의 저항값에 비하여 52%가 감소하였고, 100 A/m<sup>2</sup>의 경우에는 55%가 감소하였고, 최대 전류밀도인 200 A/m<sup>2</sup>에서는 91%가 감소하였다. 즉 전류밀도가 높고 접촉시간이 길수록 전체 막오염 저항값이 더욱 큰 폭으로 감소하는 경향이 있음을 확인하였다.

#### 3.2.3 전류밀도에 따른 입자크기 변화

전기응집에 의한 막오염 저감 원인을 분석하기 위하여 막오염에 영향을 미치는 가장 중요한 인자 중 하나인 입자크기 변화를 분석하였다. 전류밀도에 따른 입자크기 분포 (PSD, particle size distribution) 변화를 Fig. 15에 나타내었다. 전기응집을 수행하지 않은 시료와 비교하여 전기응집을 수행한 경우 입자의 크기가 증가된 것을 확인할 수 있다. 그러나 전류밀도가 증가함에 따라 입자크기가 비례하여 증가할 것이라는 예상과는 달리 가장 큰 전류밀도인 200 A/m<sup>2</sup>에서는 전류밀도 50 A/m<sup>2</sup>와 100 A/m<sup>2</sup>에 비해 입자크기에 큰 차이가 없었다. 이는 전류밀도가 증가함에 따라 플럭스가 비례적으로 증가한다는 실험결과를 설명할 수는 없다. 따라서 입자크기와 막오염 저감의 직접적인 연관성을 찾기는 어렵다. Kim 등[13]의 연구 결과에서도 전기장의 세기를 증가시키에 따라 유출수량 (permeate)은 증가하였으나 입자크기는 오히려 감소하였다는 연구결과와도 일맥상통 한다.





[Fig. 15] Variation of particle size distribution as a function of current density

즉 전기응집 후 막오염이 감소한 이유는 단순히 입자 크기 증가에 기인한다고 볼 수 없다. 오히려 전기응집 후 발생한  $AlPO_4$  및  $Al(OH)_3$ 와 같은 금속수산화물이 분리막 표면 위에 dynamic membrane을 형성함으로써 막오염이 감소한 것으로 이해할 수 있다. 혐기성 소화액의 입자는 대부분 점성이 높은 유기물 덩어리로 막표면에서 심각한 막오염 물질로 작용한다. 그러나  $AlPO_4$  및  $Al(OH)_3$ 와 같은 금속수산화물은 단단한 입자들 (rigid bodies)이며 이들이 먼저 분리막 표면 위에서 dynamic membrane 층을 형성하여 막오염을 저감하는 역할을 한다[14]. 규조토 (bentonite)를 여재 (filter media) 표면 위에 미리 코팅하여 여과효율을 향상시키는 여과보조제 (filter aid)와 같은 역할을  $AlPO_4$  및  $Al(OH)_3$ 와 같은 금속수산화물이 한 것으로 추정된다. 즉, 전기밀도 및 접촉 시간이 증가할수록  $AlPO_4$  및  $Al(OH)_3$ 와 같은 SS가 많이 증가하였기 때문에 dynamic membrane 효과도 증가하였다고 볼 수 있으며 결과적으로 막오염도 감소한 것으로 해석할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 분리막을 이용한 혐기성 소화액의 고액 분리에서 막오염 저감을 위한 전처리로서 전기응집 공정의 적용 타당성을 평가하기 위하여 전기응집과 막여과를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전기응집 접촉시간과 전류밀도가 증가함에 따라 pH는 증가하였고 전기전도도는 감소하였으며, 온도는  $200A/m^2$ 의 높은 전류밀도에서만 증가하는

경향을 나타내었다.

- 2) 전압이 증가하고 전극 사이의 거리가 짧아지면 높은 전계 (electric field)가 형성되어 미생물 플록 및 세포의 파괴 및 사멸이 발생한다. 따라서 접촉시간과 전류밀도가 증가함에 따라 SCOD와 soluble T-N 농도가 증가하는 현상이 발견되었다. 그러나 낮은 전계로 운전되는 조건 하에서는 SCOD 농도에는 큰 변화가 없었으며, soluble T-N의 농도는 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다.
- 3) soluble T-P의 농도는 인산염 인이 알루미늄과 쉽게 결합하여 침전이 발생하여 99% 정도까지 제거되었다.
- 4) 막여과를 수행한 결과 전류밀도가 증가함에 따라 투과 플럭스가 증가하였으며  $200 A/m^2$ , 100초 기준으로 원수에 비해 6.6배 높은 투과 플럭스를 나타내었다. 막오염 저항값 ( $R_c+R_f$ )은 전류밀도가 각각 50, 100 그리고  $200 A/m^2$ 로 증가함에 따라 전기응집을 수행하지 않은 대조군과 비교하여 52, 55, 91%로 감소하였다. 즉 전기응집이 막오염 저감을 위한 전처리로서의 긍정적 효과가 있음을 확인하였다.
- 5) 전기응집을 수행하면 입자크기가 약간 증가하는데 그쳤고, 전류밀도 값에 비례하여 증가하지 않았기 때문에 막오염이 저감된 주요 원인으로 입자크기를 지목하기에는 무리가 있었다. 전류밀도 세기에 비례하여 발생한  $AlPO_4$  및  $Al(OH)_3$ 와 같은 무기성 SS가 막 표면에서 dynamic membrane으로 작용하여 막오염을 저감시킨 것으로 추정된다.

#### Reference

- [1] Jeong-Min Baek, "Liquid fertilizer production of sludge from anaerobic digested of livestock wastewater and food waste", M. s. Dissertation, Kyung-Sung University, Korea, 2008
- [2] Sou-Ilk Kim, "(A) study on the sewage sludge pretreatment by ultrasound", M. s. Dissertation, Korea University, Korea, 2010
- [3] Ronald L. Droste, "Theory and practice of water and wastewater treatment"
- [4] Chul-Hwi Park, Jung-Won Seo, Jong-Woon Park, Jong-Hwan Park, "sewage treatment planning process and operation management"

[5] Reza Katal, Hassan Pahlavanzadeh, "Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater", *Desalination*, 265, pp.199-205, 2011  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.052>

[6] Patrick Drogui, Melanie Asselin, Satinder K. Brar, Hamel Benmoussa, Jean-Francois Blais, "Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters", *Separation and Purification Technology*, 61, pp.301-310, 2008  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.013>

[7] Amel Benhadji, Mourad Taleb Ahmed, Rachida Maachi, "Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from taneery wastewater of Rouïba", *Desalination*, 277, pp.128-134, 2011  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.014>

[8] Idil Arslan-Alaton, Isik Kabdasli, Deniz Hanbaba, Elif Kuybu, "Electrocoagulation of a real reactive dye bath effluent using aluminum and stainless steel electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 150, pp. 166-173, 2008  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.032>

[9] Ivonne Linares-Hernández, Carlos Barrera-Díaz, Gabriela Roa-Morales, Bryan Bilyeu, Fernando Urena-Nunez, "Influence of the anodic material on electrocoagulation performance", *Chemical Engineering Journal*, 148, pp. 97-105, 2009  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.007>

[10] J-Y. Kim, J-H Lee, I-S Chang, J-H. Lee, C-W. Yi, High voltage impulse electric fields: Disinfection kinetics and its effect on membrane bio-fouling, *Desalination* (2011) 283, 111 - 116.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.039>

[11] K. Aronsson, U. Ronner, E. Borch, Inactivation of *Escherichia coli*, *Listeria innocua* and *Saccharomyces cerevisiae* in relation to membrane permeabilization and subsequent leakage of intracellular compounds due to pulsed electric field processing, *Int. J. Food Microb.* 99 (2005) 19-32.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodmicro.2004.07.012>

[12] In-Soung Chang, Robert Field, Zhanfeng Cui, "Limitations of resistance in series model for fouling analysis in membrane bioreactors: A cautionary note", *Desalination and Water Treatment*, 8, pp.31-36, 2009  
DOI: <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2009.687>

[13] Jong-Oh Kim, Jong-Tae Jung, Ick-Tae Yeom, Gyung-Hae Aoh, "Electric fields treatment for the reduction of membrane fouling, the inactivation of bacteria and the enhancement of particle coagulation", *Desalination*, 202, pp.31-37, 2007

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.035>

[14] Marc Altman, Raphael Semiat, David Hasson, "Removal of organic foulants from feed waters by dynamic membranes", *Desalination*, 125, pp.65-75, 1999  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(99\)00124-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(99)00124-1)

**김 신 영(Shin-Young Kim)**

[정회원]



- 2010년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (환경공학 학사)
- 2012년 2월 : 호서대학교 BK 21대학원 반도체디스플레이공학과 환경공학전공 (환경공학 석사)
- 2012년 9월 ~ 현재 : 한국가스안전공사 가스안전연구원

<관심분야>

분리막활용 수처리공정, 전기응집, 상하수도

**장 인 성(In-Soung Chang)**

[정회원]



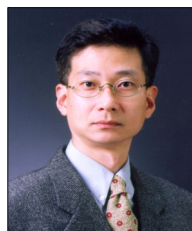
- 1990년 2월 : 서울대학교 공업화학 과 (공학사)
- 1992년 2월 : 서울대학교 공업화학 과 (공학석사)
- 1996년 2월 : 서울대학교 공업화학 과 (공학박사)
- 1997년 2월 ~ 현재 : 호서대학교 환경공학과 교수

<관심분야>

수처리, 수질오염, 분리막, MBR, 상하수도, 청정기술, 반도체 공정기술, 반도체산업 폐수처리

**김 장 규(Jang-Kyu Kim)**

[정회원]



- 1992년 2월 : 성균관대학교 (공학 석사)
- 1997년 2월 : 성균관대학교 (공학 박사)
- 1992년 8월 ~ 2002년 4월 : 현대중공업 입사
- 2002년 4월 ~ 현재 : 부강테크

<관심분야>

분리막 공정, 하폐수처리, 생물학적 하수처리, 고도산화 (Advanced Oxidation Process) 공정