

전기응집 분리 막 생물반응기의 막 오염 저감

김완규¹, 홍성준², 장인성^{3*}

¹호서대학교 안전환경기술융합학과, ²호서대학교 나노바이오토로닉스학과, ³호서대학교 환경공학과

Membrane fouling reduction using electro-coagulation aided membrane bio-reactor

Wan-Kyu Kim¹, Sung-Jun Hong², In-Soung Chang^{3*}

¹Department of Convergence Technology for Safety and Environment, Hoseo University

²Department of Nanobionics, Hoseo University

³Department of Environmental Engineering, Hoseo University

요약 전기응집 (Electro-coagulation)을 활용한 분리 막 생물반응기 (Membrane Bio-Reactor) 공정의 막 오염 저감 현상을 확인하고 이를 해석하고자 하였다. 전기응집의 주요 운전 인자인 전류밀도와 접촉시간 변화가 활성슬러지 혼합액의 막 여과에 미치는 영향을 관찰하고 전기응집 과정에서 발생하는 수산화금속염이 막 오염에 미치는 역할에 대해 연구하였다. 전류밀도를 10 A/m^2 으로 높게 유지한 경우에는 전기응집 시간이 증가하여도 막 오염 감소 효과가 크지 않은 반면 2.5 A/m^2 의 낮은 전류밀도 하에서는 전기응집 시간이 증가하면 추가적인 막 오염 감소가 관찰되었다. 즉, 막 오염을 감소시키는 전류밀도와 접촉시간의 곱이 전체 막 오염 저감 정도를 지배하고 있음을 확인하였다. 또한 주어진 전류밀도와 인가시간에서 입도 분포는 크게 변화하지 않은 것으로 나타나 콜로이드 입자와 막 오염 저감과는 큰 관련성이 없는 것으로 판단되었다. 그러나 전기응집을 통해 생성된 수산화알루미늄 (인산알루미늄)이 막 여과 과정에서 동적 막 (Dynamic Membrane)을 형성하여 막 오염 현상을 완화하는 것으로 확인되었다. 전기응집에서 발생한 수산화금속염이 막 표면에 동적 막을 형성하고 이로 인해 유입수의 입자성분이 직접 막 표면과 내부에 침적되는 것을 방해하고 동적 막에 주로 쌓이게 함으로써 막 오염이 감소된 것이다. 본 연구에서 밝힌 수산화금속염에 의한 동적 막의 역할은 전기응집을 활용한 MBR 공정의 후 막 오염 감소 메커니즘을 해석하는데 중요한 역할을 한다고 결론지을 수 있다.

Abstract Membrane fouling in EC-MBR (Electro-Coagulation aided Membrane Bio-Reactor) processes was evaluated according to the operating parameters, such as current density and contact time. In addition, the fouling mechanism was investigated. Compared to the control (i.e., no electro-coagulation), membrane fouling for filtration of the activated sludge suspension after electro-coagulation was reduced significantly. Membrane fouling was improved further when the contact time was doubled under a low current density of 2.5 A/m^2 . On the other hand, membrane fouling was not mitigated further, as expected, even though the contact time was doubled from 12 to 24 hr. at a current density of 10 A/m^2 . This indicates that the overall decrease in membrane fouling is a function of the product of the current density and contact time. The particle size of the activated sludge flocs after electro-coagulation was changed slightly, which means that the membrane fouling reduction was not attributed to a larger particle size resulting from electro-coagulation. The experimental confirmed that the dynamic membrane made from aluminum hydroxide, $\text{Al}(\text{OH})_3$, and/or aluminum phosphate, $\text{Al}(\text{PO}_4)$, which had been formed during the electro-coagulation, played a key role on the reduction of membrane fouling. The dynamic membrane prevents the particles in the feed solution from deposition to the membrane pores and cake layers. Dynamic membrane formation as a result of electro-coagulation plays a critical role in the mitigation of membrane fouling in EC-MBR.

Keywords : Membrane bioreactor, Electro-coagulation, Membrane fouling, Modeling, Metal hydroxide

본 논문은 호서대학교 연구과제 (2017-0302)로 수행되었음.

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

Tel: +82-41-540-5744 email: cis@hoseo.edu

Received May 24, 2018

Revised June 7, 2018

Accepted August 3, 2018

Published August 31, 2018

1. 서론

하수 처리장 2차 유출수의 수질기준 강화 및 유출수 재이용 요구가 증가함에 따라 분리막 생물반응기 (Membrane Bio-reactor, 이하 MBR) 공정에 대한 관심이 증가하고 있다. MBR은 활성슬러지 공정의 2차침전조를 막 여과로 대체한 것으로 고/액 분리가 완벽하여 안정적인 유출수질을 유지할 수 있으며, 2차 침전조에 필요한 넓은 부지 면적이 요구되지 않는 등 많은 장점을 가지고 있어서 하수 처리장에서 그 활용이 점차 증가하고 있다[1,2]. MBR의 세계 시장 규모는 2005년 0.8×10^9 USD에서 2018년에는 3.4×10^9 USD로 성장할 만큼 급성장하고 있는 기술로 평가받고 있다[3].

그러나 MBR은 분리 막을 사용한 여과 공정이기 때문에 필연적으로 막 오염 (membrane fouling) 현상이 발생하며, 이로 인해 유출수의 여과 속도가 감소하는 문제점이 생겨난다. 막 표면에 침적되는 케이크 층과 용존성 오염 물질이 막 세공 내부에 침착되어 여과수의 흐름을 방해하여 비가역적인 막 오염이 발생한다[4].

저하된 막 여과성능을 회복하기 위해 다양한 막 오염 제어법이 개발되어 왔다[5,6]. 산, 염기 및 산화제를 사용하는 화학적 세정은 감소된 막의 성능을 확실하고 즉각적으로 회복시킬 수 있다. 하지만 약품사용에 따른 2차 오염 발생의 우려가 있고, 추가로 발생한 오염물질을 처리 또는 처분하기 위한 별도의 공정을 필요로 한다. 따라서 오염물질 발생이 없고 추가 공정의 필요성이 적은 조대포기 (coarse aeration) 및 역 세척과 같은 물리적 세정 방법이 널리 사용되고 있다. 그러나 조대포기는 에너지 소비가 매우 높으며, 빈번한 역 세척은 분리막의 구조에 손상을 일으키는 단점이 있다[7]. 최근에는 미생물간의 정족수 감지 (quorum sensing) 기술을 활용하여 막 표면의 케이크 층 발달을 억제하여 막 오염을 최소화하거나 지연시키는 생물학적 막 오염 제어법이 연구되고 있으나 아직 현장에 적용되고 있지는 않다[8,9].

이처럼 다양한 막 오염 제어방법이 개발되어 시행되고 있음에도 불구하고, 여전히 경제적이고 효과적인 막 오염 제어기술을 개발하려는 노력은 지속되고 있다. 본 연구에서는 전기응집 (electro-coagulation) 기술을 MBR에 적용하여 막 오염을 감소시키기 위한 연구에 주목하였다. 전기응집은 침지된 전극에 전류를 흘려 양극에서 용출된 금속 이온이 수중의 콜로이드성 물질을 응집하는

기술이다[10]. MBR의 막 오염에 중요한 역할을 하는 콜로이드성 물질이 응집되어 막 오염을 완화될 수 있기 때문에 전기응집과 MBR이 접목된 공정에 대한 연구들이 최근 관심을 받고 있다[11,12,13]. 특히 전기응집 공정의 주요 운전변수인 전류밀도와 접촉시간을 증가시키면 막 오염을 감소시킬 수 있다는 연구 결과들이 보고되고 있다[14,15,16,17,18]. 기존 MBR 공정에서 막 오염을 방지하기 위해 수행하는 조대포기에 소모되는 에너지는 전체 하수처리장 플랜트 에너지 소비량의 30-50% 가량인 것으로 알려져 있다[19]. 에너지 절감 측면에서 MBR 공정에 전기응집을 적용하여 막 오염을 감소시키면 조대포기에 소요되는 에너지를 줄일 수 있다고 보는 관점도 존재한다. 한 예로 파일럿 규모의 전기응집 MBR을 운영하면서 기존 MBR 공정의 전력 소비량을 64% ~ 85% 까지 감소시킬 수 있다는 연구 결과도 보고되고 있다 [20].

그러나 MBR에 전기응집 기술을 적용하면 어떻게 막 오염이 감소하는지에 대한 체계적인 연구는 부족한 실정이다. 특히, 전기응집을 수행하면 필연적으로 생성되는 수산화금속염 (metal hydroxide)이 막 여과 및 막 오염 감소에 어떤 영향을 미치는지에 대한 체계적인 해석이 전무하다. 따라서 본 연구에서는 전기응집의 운전인자를 변화시켜가며 이에 따른 막 오염 저감을 관찰하고, 막 오염 저감 메커니즘을 분석하고자 하였다. 특히 전기응집 수행 시 생성되는 수산화금속염이 막 여과에 미치는 영향을 파악하기 위한 일련의 여과 실험을 통해 전기응집의 막 오염 저감 메커니즘을 밝히고자 하였다.

2. 재료 및 연구방법

2.1 활성슬러지 배양

전기응집에 사용할 활성슬러지는 C시 환경 사업소 폭기조 혼합액을 제공받아 실험실에서 합성폐수를 이용하여 연속회분식 반응기에서 배양하였다. Table 1에 합성폐수 모 용액의 조성을 제시하였고 이를 희석하여 반응기에 주입하였다. 주 탄소원은 포도당 (glucose), 질소원은 황산암모늄 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 그리고 알칼리도 제공을 위해 탄산수소나트륨 (NaHCO_3)을 사용하였다. 연속회분식 반응기를 3개월 이상 장기 배양하여 유출수의 COD, MLSS 및 영양염류 제거율이 정상상태에 도달한

것을 확인한 후 활성슬러지 혼합액을 전기응집 및 막 여과 실험에 사용하였다.

Table 1. Synthetic wastewater composition

Composition	Concentration (mg/L)	Composition	Concentration (mg/L)
Glucose	2,000	MgSO ₄ · 7H ₂ O	70
peptone	300	MnSO ₄ · 4~5H ₂ O	15
Yeast extract	800	CaCl ₂ · 2H ₂ O	120
(NH ₄) ₂ SO ₄	200	NaHCO ₃	1,000
KH ₂ PO ₄	50		

2.2 전기응집 실험

활성슬러지 혼합액의 전기응집을 수행하기 위해 1L의 유효부피를 갖는 아크릴 재질의 원통형 전기응집 반응기를 제작하였다. 반응기 상부에 흡을 내어 전극을 고정시킬 수 있게 하였다. 전극은 37.5cm²의 유효 침지면적을 가지는 알루미늄 전극 (5 x 13cm)을 사용하였으며 전극 간격은 5cm로 고정하였다. 자-테스터에 연결된 임펠러를 반응기 내에 침지하여 교반을 유도하였다. 전기응집을 위해 외부에 직류전원공급기 (DC power supply, UDP-5020, Unicorn Tech, Korea)를 설치하여 침지된 알루미늄 전극판에 연결하였다. 실험장치 및 실험조건을 각각 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다. 배양된 활성슬러지 혼합액을 전기응집 반응기에 투입한 후 전류밀도와 접촉 시간을 변화시켜가며 전기응집 실험을 수행하였다. 전기응집 종료 후 활성슬러지를 반응조에서 막 여과장치로 이송한 후 여과 실험을 수행하였다.

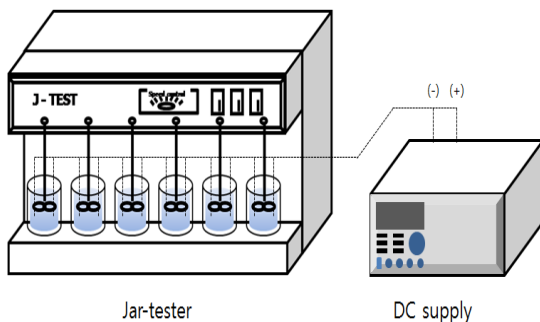


Fig. 1. Schematic of the electro-coagulation system

Table 2. Operating condition of the electro-coagulation

Parameter	Value	Unit
Working volume	1	L
Electric current	0~150	mA
Submerged electrode area	37.5	cm ²
Current density	2.5 & 10	A/m ²
distance between electrode	5	cm
Operating time	24	hour
Stirring speed	100	rpm
Electrode connect type	mono-polar electrodes in parallel connections	

2.3 막 여과

전기응집 후 활성슬러지 혼합액의 막 여과 성능을 평가하기 위하여 Fig. 2와 같은 회분식 교반 셀 (Amicon 8200, Amicon, USA)을 사용하여 막 여과를 수행하였다. 질소 실린더를 이용하여 셀 내부의 분리 막에 가하는 압력을 조절하였다. 막을 통과한 여과수는 전자저울 상부에 위치한 용기로 수집하였다. 단위 시간마다 측정된 투과수의 질량 변화를 컴퓨터로 전송하여 여과 자료를 수집하였다. Table 3에 세부적인 막 여과 운전조건을 요약하였다. 여과에 사용된 분리막은 셀룰로즈 재질이며, 30 kDa의 분획분자량 (molecular weight cut-off)을 갖는 한외여과막 (PLTK06210, Millipore, USA) 이었다.

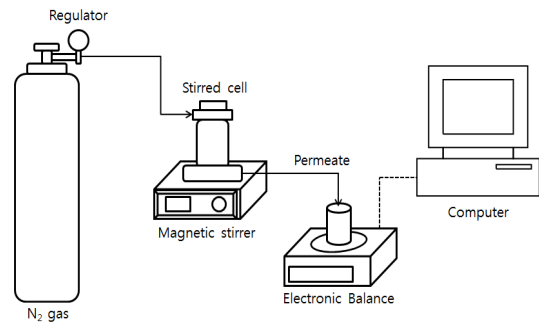


Fig. 2. Schematic of the membrane filtration system using the batch filtration stirred cell

Table 3. Operating condition for the filtration test of the batch stirred cell

Parameters	Value	Unit
Working volume	180	mL
Filtration area	30.2	cm ²
Mixing speed	100	rpm
Applied pressure (N ₂ gas)	2	atm

2.4 수산화금속염의 역할 규명 실험

전기응집에 의해 형성된 불용성 수산화금속염이 막 오염 저감에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 알루미늄 전극을 사용하였기 때문에 생성된 금속염은 수산화알루미늄, $Al(OH_3)$ 이다. Fig. 3과 같이 네 가지 경우의 한외여과 (UF) 실험을 수행하였다. 먼저 전기응집을 수행하지 않은 활성슬러지 혼합액 (AS)을 여과한 것을 대조군으로 하였다 (그림에서는 Control로 표시). 두 번째로 전기응집을 수행한 활성슬러지 혼합액 (AS+EC)을 준비하여 막 여과 한다. 활성슬러지 혼합액의 전기전도도와 동일한 NaCl 수용액 (0.08%)을 제조하여 전기응집 실험을 수행한 후 한외여과 막으로 여과한다. 이렇게 하면 전기응집으로 발생한 수산화알루미늄이 막 표면에 케이크 층 형태로 남아있게 된다. 이렇게 준비된 막을 동적 막 (dynamic membrane)으로 지칭 한다 (이후 DM으로 칭함). 활성슬러지 혼합액을 DM 막으로 다시 여과 한다 (그림에서 DM O로 표시). DM 막 표면의 케이크 층을 스펀지로 제거한 후 활성슬러지 혼합액을 여과 한다 (그림에서 DM X로 표시). 세부적인 실험 조건은 Table 4에 정리하였다.

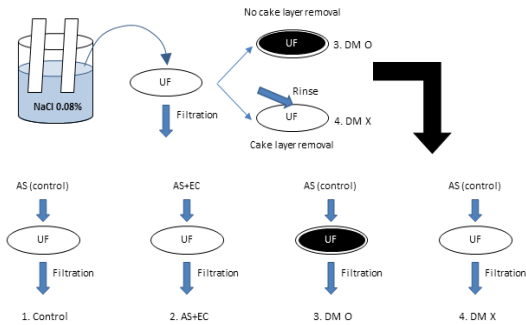


Fig. 3. Simplified illustration of the procedure determining the role of dynamic membrane in membrane filtration with and without electro-coagulation

Table 4. Operating condition for dynamic membrane filtration test

Parameter	Value	Unit
MLSS	5,500	mg/L
Sludge volume	1	L
Current density	10	A/m^2
Operating time	1	hr
Stirring speed	100	rpm
distance between electrode	5	cm
electrode connection type	mono-polar electrodes in parallel connection	

2.5 활성슬러지 혼합액의 입도분포 측정

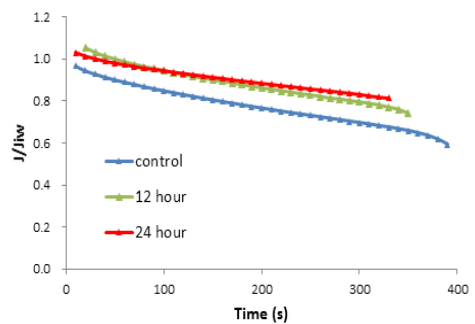
전기응집에 의한 활성슬러지 혼합액의 입자 크기 및 분포도 변화를 알아보기 위하여 0.5 ~ 350 μm 영역의 입자크기 분석이 가능한 입도 분석기 (Helos, Sympa-TC, Germany)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

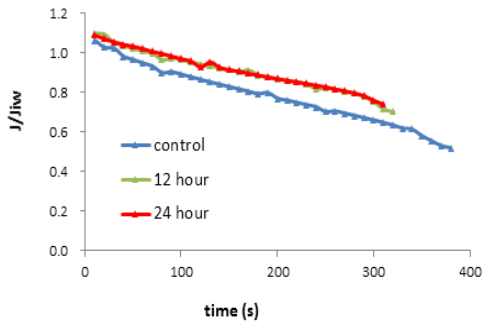
3.1 플럭스(flux) 변화

활성슬러지 혼합액에 전류밀도와 접촉시간을 달리하면서 전기응집을 수행하였다. 전류밀도는 2.5A/m²와 10A/m²로 변화시켰고, 각 전류밀도 하에서 접촉시간은 12시간과 24시간으로 달리하였다. 즉, 운전조건이 서로 다른 총 4번 - i) 2.5 A/m², 12시간, ii) 2.5 A/m², 24시간, iii) 10 A/m², 12시간, iv) 10 A/m², 24시간 - 의 전기응집을 수행하였다. 전기응집 후 활성슬러지 혼합액을 회분식 여과 셀로 이송하여 막 여과 후 얻은 플럭스 자료를 Fig. 4에 나타내었다. 그래프의 y축은 초기 물플럭스 (J_{iw})에 대한 슬러지의 플럭스 (J)의 비율, 즉 J/J_{iw} 로 나타내었다. 그림에서 대조군 (control)은 전기응집을 수행하지 않은 활성슬러지를 막 여과한 자료를 나타낸다.

전류밀도 2.5 A/m²에서 전기응집 후 막 여과한 플럭스가 대조군에 비해 높게 유지되는 것으로 관찰되었다 (Fig. 4a). 마찬가지로 전류밀도 10A/m²로 전기응집 후 막 여과한 경우 (Fig. 4b)에도 플럭스가 감소하는 정도가 대조군에 비해 작은 것으로 나타났다. 즉, 전기응집을 이용한 다른 연구[21] 결과와 마찬가지로 전기응집이 막 오염을 저감시키고 있음을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 4. Normalized flux variation over filtration time under different operating condition of electro-coagulation

- (a) current density = 2.5 A/m²
- (b) current density = 10 A/m²

인가된 전류밀도 값 (2.5A/m²와 10 A/m²)에 관계없이 접촉시간이 12시간에서 24시간으로 증가하면 막 오염이 더욱 감소되어 플럭스가 덜 감소하는 경향이 있을 것으로 예상하였다. 그러나 Fig. 4의 그림만 보아서는 접촉시간이 증가하였을 때 플럭스 감소폭이 어느 정도인지 정확하게 판단할 수 없다. 또한 전류밀도가 2.5 A/m²에서 10 A/m²로 증가한다면 막 오염이 더욱 감소되어 플럭스 감소폭이 완화될 것으로 예상할 수 있지만 역시 Fig. 4의 그림만 보아서는 전류밀도가 증가하였을 때 플럭스 감소폭이 어느 정도인지 정확하게 판단하기 어렵다. 따라서 직렬여과저항 (resistance in series) 모델[22]을 이용하여 각 저항 (resistance)을 계산하여 Table 5에 정리하였다.

Table 5. Summary of the calculated resistances for the filtration under different current density and contact time of electro-coagulation

(a) Current density : 2.5 A/m²

contact time (hr)	Resistance (x10 ¹² m ⁻¹)					R _c +R _f ratio to control, %
	R _m	R _f	R _c	R _t	R _c +R _f	
0	0.95	0.12	1.03	2.11	1.17	100
12	0.93	0.07	0.35	1.29	0.36	69
24	0.95	0.01	0.19	1.15	0.21	82

(b) Current density : 10 A/m²

contact time (h)	Resistance (x10 ¹² m ⁻¹)					R _c +R _f ratio to control, %
	R _m	R _f	R _c	R _t	R _c +R _f	
0	1.00	0.04	2.5	3.57	2.56	100
12	0.99	0.01	0.42	1.43	0.44	83
24	0.99	0.007	0.35	1.35	0.36	86

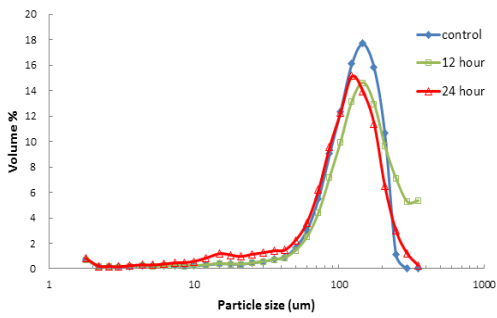
2.5 A/m² 전류밀도 조건에서 케이크층 저항 (R_c)과 내부 막오염 저항 (R_f)을 합한 총 오염 저항 (R_c+R_f)은 대조군과 비교 시 12시간과 24시간에서 각각 69%와 82% 감소하였다. 반면 10 A/m²의 전류밀도 조건에서는 총 오염 저항 (R_c+R_f)은 접촉시간 12시간과 24시간에서 대조군에 비해 83%와 86% 감소하였다. 즉, 전류밀도가 증가하면 총 오염 저항의 감소폭이 증가함을 확인할 수 있었다.

한편 전류밀도를 10 A/m²으로 높게 유지한 경우에는, 전기응집 시간이 2배로 늘어났음에도 불구하고 막 오염 감소 효과가 그리 크지 않다는 것이다. 반면에 전류밀도를 2.5 A/m²로 낮게 유지한 경우에는, 전기응집 시간이 2배로 늘어나면 추가적인 막 오염 저감 효과가 존재하고 있음을 시사하고 있다.

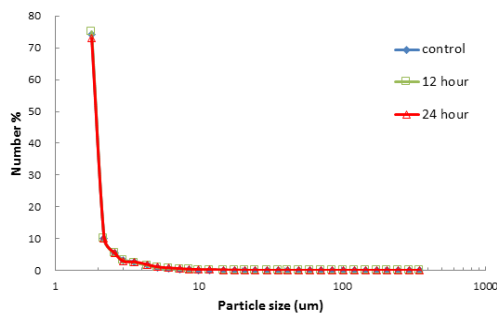
결론적으로 막 오염을 감소시키기 위한 두 가지 중요한 운전 인자 즉, 전류밀도 (ρ)와 접촉시간 (t)의 곱 (product)이 전체 막 오염 저감 정도를 지배한다고 볼 수 있다. 이런 상관관계를 수식화하면 ρⁿ·t = constant 이 된다. 전기응집 모델링을 통하여 ρ^{0.46}·t = 7.0의 상관관계가 있음을 밝혔다[23]. 본 연구에서는 이런 형태의 모델링을 위해 필요한 다양한 전기응집 조건에서 수행한 여과 자료의 부족으로 인해 모델 적용이 불가능 하였으나 정성적으로는 일치하는 결과를 보였다.

3.2 활성슬러지 혼합액의 입도분포도

전류밀도가 활성슬러지 혼합액의 플록 크기 변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 입도 분포를 관찰하였다. 입도는 각 입자들이 차지하고 있는 부피 (volume, %)에 근거하여 분포를 나타내는 것이 일반적이다. 그러나 크고 작은 입자들이 혼재할 경우 입자의 부피로 분포를 표시할 경우 크기가 작은 입자들의 수가 많더라도 부피가 큰 입자들과 비교하면 전체 부피는 매우 작기 때문에 이를 보완하기 위해 입자의 개수 (number, %)에 근거하여 분포도를 표시하기도 한다.



(a)

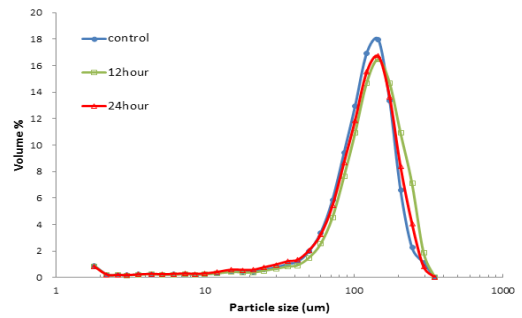


(b)

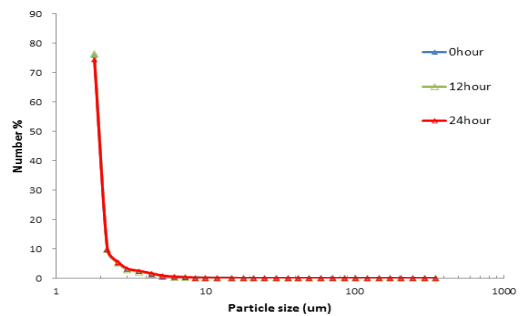
Fig. 5. Particle size distribution of the activated sludge suspensions with and without electro-coagulation under the current density of 10 A/m^2
(a) Y-axis: volume % (b) Y-axis: number %

Fig. 5는 10 A/m^2 전류밀도를 인가하기 전과 후의 슬러지 입도 분포도이다. 입도를 부피 %로 나타내었을 때 (Fig. 5a)를 보면 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는 큰 입자의 비율이 전기응집 후에는 대조군에 비해 약간 감소한 것으로 나타났다. 반면 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 범위 내 입자들의 비율은 전기응집 12시간의 경우 대조군과 큰 차이를 보이지 않았지만 24시간동안 전기응집을 한 활성슬러지 혼합액은 대조군보다 약간 증가하였다. 그러나 입자의 개수에 근거하여 입도 분포를 표시한 경우 (Fig. 5b), 대조군과 전기응집 간 입도 분포는 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 6a는 전류밀도 2.5 A/m^2 인가 조건에서 관찰한 부피에 근거한 입자크기 분포도이다. 상대적으로 낮은 전류밀도가 인가되면서 입자들의 부피변화 폭이 10 A/m^2 에서의 변화 폭보다 작은 것을 확인할 수 있다. 입자 개수에 근거한 분포 (Fig. 6b)에서 역시 전기응집 전후 큰 차이를 보이지 않았다.



(a)



(b)

Fig. 6. Particle size distribution of the activated sludge suspensions with and without electro-coagulation under the current density of 2.5 A/m^2
(a) Y-axis: volume % (b) Y-axis: number %

Table 6. Variation of the median & average size over contact time by under different current density condition

current density (A/m^2)	particle size (μm)	contact time (hr)		
		0 (control)	12	24
2.5	median size	112	124	114
10	median size	116	130	105

Table 6은 2.5 와 10 A/m^2 의 전류밀도를 인가하였을 때, 접촉시간에 따른 활성슬러지 혼합액의 중간 (median) 입도 크기의 변화를 나타낸 것이다. 전류밀도 2.5 A/m^2 의 경우를 대조군과 비교할 경우 유의할만한 수준의 차이는 발견되지 않았다. 접촉시간 12시간에서 약간 증가하다가 24시간에서 다시 감소하는 경향이 관찰되었다. 이런 플록 크기 감소현상은 전기응집을 위해 인가되는 전류가 수용액 내에서 전기삼투 (electro-osmotic) 누출현상에 의해 플록으로부터 결합수 (bound water)가 빠져나가는

현상으로 인해 플록 크기가 감소될 수 있음이 보고[23] 된 바 있으며, 본 연구에서도 역시 이와 비슷한 현상을 보인 것으로 판단된다. 그러나 전체적으로는 주어진 전류밀도와 인가시간 하에서는 입도 분포가 크게 변화하지 않은 것으로 판단된다.

3.3 전기응집 후 동적 막의 역할

앞 절의 결과에서 전기응집에 의해 막 오염을 유발하는 케이크 층 저항 (R_c)과 내부저항 (R_f)이 감소하여 막 오염이 감소한 것으로 나타났다. 이와 같이 막 오염을 유발하는 저항의 감소가 어떤 원인에서 비롯되었는지를 밝히기 위하여 동적 막 (dynamic membrane)의 역할을 조명하여 보았다. 막 여과를 포함한 여과 공정에서 종종 사용되는 동적 막의 개념은 막의 기공보다 크기가 큰 입자들을 막 표면에 미리 케이크 층으로 형성하게 한 후 상대적으로 작은 크기의 유입수 입자들이 직접 막 (또는 여재) 표면과 내부에 침적되는 것을 방해하고 미리 만들어 놓은 케이크 층에 주로 쌓이게 하여 막 오염을 감소시키는 것이다. 막 표면에 형성된 동적 막은 세정 작업을 통해 오염 물질과 함께 막 표면에서 용이하게 제거될 수 있다.

전기응집 과정에서 용존된 알루미늄 이온으로 인해 수산화알루미늄, $Al(OH)_3$ (s) 및 인산알루미늄, $AlPO_4$ (s)과 같은 불용성 알루미늄염이 생성되는 것으로 알려져 있다[24]. 따라서 전기응집 과정에서 생성된 불용성 수산화알루미늄과 (또는) 인산알루미늄이 분리 막 표면에 동적 막을 형성할 수 있는 가능성이 있다. 이로 인해 막 오염이 감소하는 결과를 초래하였다는 가설을 세우고 이를 증명하기 위한 일련의 여과 실험을 진행하였다.

Fig. 7에 네 가지 종류의 막 여과를 수행하여 얻은 플럭스 자료를 제시하였고 각 저항을 계산하여 Table 7에 요약하였다. 우선 전기응집이 수행된 활성슬러지 혼합액을 여과한 샘플 (AS+EC)은 전기응집을 수행하지 않은 대조군을 여과한 것과 비교하여 상대적으로 높은 플럭스를 유지하는 것을 확인할 수 있다. AS+EC의 R_c+R_f 값은 대조군에 비해 약 $1.56 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 에서 $0.86 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 으로 약 45% 감소됨을 확인할 수 있다 (Table 7). 이는 앞 절에서 밝힌 바와 같이 전기응집을 수행하면 막 오염이 저감된다는 사실과 부합한다.

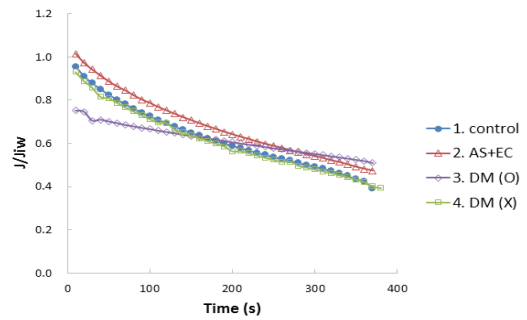


Fig. 7. Normalized flux variation of different sludge suspension: 1) control: UF filtration of the activated sludge without electro-coagulation using an intact membrane, 2) AS+EC: UF filtration with the activated sludge after electro-coagulation using an intact membrane, 3) DM (O): UF filtration of the activated sludge using the membrane which was already used for the filtration of the activated sludge after electro-coagulation, 4) DM (X): UF filtration of the activated sludge using the cake-layer-removed membrane which was already used for the filtration of the activated sludge after electro-coagulation.

Table 7. Variation of the resistance values of the dynamic membrane filtration test

Time (day)	Resistance ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)				
	R_m	R_f	R_c	R_t	R_c+R_f
control	0.82	0.11	1.45	2.38	1.56
AS+EC	0.89	0.03	0.96	1.88	0.86
DM (O)	0.99	0.02	0.62	1.61	0.67
DM (X)	0.88	0.04	1.12	2.04	1.48

한편 동적 막의 제거 유·무에 따른 여과 결과를 살펴 보면, 동적 막을 제거하였을 때 (Fig. 7의 DM X로 표시됨)의 플럭스는 대조군과 마찬가지로 급격히 감소하는 것이 관찰되었다. 계산된 오염저항 (R_c+R_f) 값은 $1.48 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 로 대조군과 비슷한 수준이다. 그러나 동적 막을 제거하지 않은 막으로 여과한 경우 (Fig. 7의 DM O로 표시됨)의 플럭스는 총 4개의 여과샘플 중 가장 완만한 플럭스 감소를 보였다. 계산된 저항 값 (R_c+R_f)은 $0.67 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ 로 대조군에 비해서는 57% 감소하였다. 또한 전기응집을 수행한 활성슬러지 혼합액의 여과저항에 비해서는 23% 적었고, 동적 분리막이 제거되지 않은 여과에 비해서는 55% 적은 값을 나타내었다.

이러한 결과에 비추어 볼 때 전기응집에 의한 막 오염 제어 현상은 전기응집에 의해 생성된 수산화알루미늄과 (또는) 인산알루미늄이 분리막 표면에서 제 2의 분리막 역할을 하는 동적 분리막 작용에 의해 플록 및 콜로이드 입자들의 직접적인 분리막 표면 접촉을 방해함으로써 막 오염을 감소시키는 역할을 한 것으로 결론지을 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 활성슬러지 혼합액에 전기응집을 수행한 후 분리 막 여과 효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 특히 전류밀도 및 인가시간과 같은 전기응집 운전인자가 막 오염에 주는 영향과 전기응집 과정 중 생성되는 수산화금속염의 역할에 대한 고찰을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 전류밀도를 10 A/m²으로 높게 유지한 경우에는 전기응집 시간이 2배로 늘어났음에도 불구하고 막 오염 감소 효과가 크지 않았다. 반면 전류밀도를 2.5 A/m²로 낮게 유지한 경우에는, 전기응집 시간이 2배로 늘어나면 추가적인 막 오염 저감이 관찰되었다. 결론적으로 막 오염을 감소시키기 위한 두 가지 중요한 운전 인자 즉, 전류밀도 (ρ)와 접촉시간 (t)의 곱이 전체 막 오염 저감 정도를 지배한다고 볼 수 있다.
- 2) 주어진 전류밀도와 인가시간 하에서는 입도 분포가 크게 변화하지 않은 것으로 나타났다. 작은 콜로이드 입자가 응집에 의해 크기가 증가하여 막 오염을 감소시켰다고 볼 수 없는 근거가 된다.
- 3) 전기응집을 통해 생성된 수산화알루미늄과 같은 불용성염이 막 여과 과정에서 동적 막을 형성하여 막 오염을 완화하는 작용을 하고 있음을 실험적으로 증명하였다. 동적 막 형성은 전기응집을 통해 막 오염 감소 현상의 메커니즘을 해석하는데 중요한 역할을 한다고 결론지을 수 있다.

References

- [1] L. Huang, D. J. Lee, "Membrane bioreactor: A mini review on recent R&D works", *Bioresource Technology*, Vol.194, pp. 383-388, Oct. 2015.
- [2] S. Judd, "The status of membrane bioreactor technology", *Trends in Biotechnology*, Vol.26, No.2, pp. 109-116, Feb. 2008.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415009669>
- [3] F. Roayn, "Membrane multiplier: MBR set for global growth", *WWI(Water & Wastewater International)*, 2012. <http://www.waterworld.com/articles/wwi/print/volume-27/issue-2/regulars/creative-finance/membrane-multiplier-mbr.html>
- [4] H. Ivnitky, I. Katz, D. Minz, E. Shimoni, Y. Chen, J. Tarchitzky, R. Semiat, C. G. Dosoretz, "Characterization of membrane biofouling in nanofiltration processes of wastewater treatment", *Desalination*, Vol.185, No.1-3, pp. 255-268, Nov., 2005.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916405006272>
- [5] M. Beyer, B. Lohregel, L. D. Nghiem, "Membrane fouling and chemical cleaning in water recycling applications", *Desalination*, Vol.250, No.3, pp. 977-981, Jan., 2010.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409011175>
- [6] F. Mang, B. Liao, S. Liang, F. Yang, H. Zhang, L. Song, "Morphological visualization, componential characterization and microbiological identification of membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs)", *Journal of Membrane Science*, Vol.361, No.1-2, pp. 1-14, Sept., 2010.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810004461>
- [7] H. D. Park, I. S. Chang, K. J. Lee, *Principles of membrane bioreactor for wastewater treatment*, p. 242-245, CRC Press, 2015.
- [8] C. H. Nahm, D. C. Choi, H. Kwon, S. Lee, S. H. Lee, K. Lee, K. H. Choo, J. K. Lee, C. H. Lee, P. K. Park, "Application of quorum quenching bacteria entrapping sheets to enhance biofouling control in a membrane bioreactor with a hollow fiber module", *Journal of Membrane Science*, Vol.526, pp. 264-271, March, 2017.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816322426>
- [9] N. A. Weerasekara, K. H. Choo, C. H. Lee, "Biofouling control: bacterial quorum quenching versus chlorination in membrane bioreactors", *Water Research*, Vol.103, pp. 293-301, Oct., 2016.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416305632>
- [10] M. Kobya, E. Demibas, "Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation", *Journal of Water Process Engineering*, Vol.8, pp. 64-74, Dec., 2015.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221471441530043X>
- [11] K. Sadeddin, A. Naser, A. Firas, "Removal of turbidity and suspended solids by electro-coagulation to improve feed water quality of reverse osmosis plant", *Desalination*, Vol.268, No.1-3, pp. 204-207, March, 2011.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410007423>

- [12] L. Liu, J. Liu, B. Gao, F. Yang, "Cathode membrane fouling reduction and sludge property in membrane bioreactor integrating electrocoagulation and electrostatic repulsion", Separation and purification Technology, Vol.100, pp. 44-50, Oct., 2012.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586612004613>
- [13] A. Deghles, U. Kurt, "Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, Vol.104, pp. 43-50, June., 2016.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S025527011630040X>
- [14] B. M. Khalid, E. Maria, "Development of a novel submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR): Performance for fouling reduction", Environmental Science and Technology, Vol.44, No.9, pp. 3298-3304, March, 2010.
DOI : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es902145g>
- [15] S. Ibeid, M. Elektorowicz, J. A. Oleszkiewicz, "Modification of activated sludge properties caused by application of continuous and intermittent current", Water Research, Vol.47, No.2, pp. 903-910, Feb., 2013.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412008329>
- [16] L. Liu, J. Liu, B. Gao, F. Yang, "Minute electric field reduced membrane fouling and improved performance of membrane bioreactor", Separation and purification Technology, Vol.86, pp. 106-112, Feb., 2012.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611006319>
- [17] A. D. Tafti, S. Morteza, S. Mirzaii, M. R. Andalibi, "Optimized coupling of an intermittent DC electric field with a membrane bioreactor for enhanced effluent quality and hindered membrane fouling", Separation and purification Technology, Vol.152, pp. 7-13, Sep., 2015.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615300721>
- [18] L. C. Hua, C. Huang, Y. C. Su, T. N. P. Nguyen, P. C. Chen, "Effect of electro-coagulation on fouling mitigation and sludge characteristics in a coagulation-assisted membrane bioreactor", Journal of Membrane Science, Vol.495, pp. 29-36, Dec., 2015.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738815300909>
- [19] B. Barllion, S. M. Ruel, V. Lazarova, "Full scale assessment of energy consumption in MBRs", 6th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water & Wastewater Treatment, Aachen, Germany, IWA (International Water Association), 4-7th, Oct., 2011.
DOI : http://www.chemistryviews.org/details/event/1235001/6th_IWA_Specialist_Conference_on_Membrane_Technology_for_Water_Wastewater_Treat.html
- [20] S. Hasan, M. Elektorowicz, J. A. Oleszkiewicz, "Start-up period investigation of pilot-scale submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) treating raw municipal wastewater", Chemosphere, Vol.97, pp. 71-77, Feb., 2014.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513015816>
- [21] N. Dizge, C. Akarsu, Y. Ozay, H. E. Gulsen, S. K. Adiguzel, M. A.Mazmanci, "Sono-assisted electrocoagulation and cross-flow membrane processes for brewery wastewater treatment", Journal of Water Process Engineering, Vol.21, pp. 52-60, Feb., 2018.
DOI : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714417305184>
- [22] S. Han, I. S. Chang, "Comparison of the cake layer removal options during determination of cake layer resistance (Rc) in the resistance-in-series model", Separation Science and Technology, Vol.49, No.16, pp. 2459-2464, July, 2014.
DOI : <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2014.937005>
- [23] S. E. Um, I. S. Chang, "Effect of current density and contact time on membrane fouling in electrocoagulation-MBR and their kinetic studies on fouling reduction rate", Journal of Korean Society of Water and Wastewater, Vol. 31, No.4, pp. 321-328, Aug., 2017.
DOI : <http://www.jksw.or.kr/journal/article.php?code=54605>
- [24] S.H Han, I. S. Chang, "Fluoride and nitrate removal in small water treatment plants using electro-coagulation", Journal of Korean Society of Water and Wastewater, Vol.25, No.5, pp. 767-775, Oct., 2011.
DOI : http://www.koreascience.or.kr/article/ArticleFullRecord.jsp?cn=SHSD3B_2011_v25n5_767

김 완 규(Wan-Kyu Kim)

[준회원]



- 2017년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2017년 2월 ~ 현재 : 호서대학교 안전환경기술융합학과 재학 중 (환경공학 석사)

<관심분야>

분리막활용 수처리공정, 전기응집, 상하수도

홍 성 준(Sung-Jun Hong)

[준회원]



- 2014년 2월 : 호서대학교 환경공학과 (공학사)
- 2016년 2월 : 호서대학교 나노바이오로닉스학과 (환경공학 석사)

<관심분야>

정수처리, 하수처리, MBR, 전기화학 활용 수처리 기술

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