creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[UCI]I804:24011-200000265320

2016년 2월
석사학위 논문

무한궤도형 철 전극 전기분해장치를 이용한 하수 중의 인 제거에 관한 연구

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

이 정 수

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

무한궤도형 철 전극 전기분해장치를 이용한 하수 중의 인 제거에 관한 연구

A Study on Removal of Phosphorus within Sewage Using Caterpillar-Type Fe Electrode Electrolysis Device

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

이 정 수

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

무한궤도형 철 전극 전기분해 장치를 이용한 하수 중의 인 제거에 관한 연구

지 도 교 수 이 성 기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2015년 10월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

이 정 수

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

이정수의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 정 경 훈 印

위 원 조선대학교 교수 이 성 기 印

위 원 조선대학교 교수 최 형 일 印

2015년 11월

조선대학교 대학원

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

CONTENTS

List of Tables ····· I
List of Figures ····· II
ABSTRACT ····· III

I. 서 론 ····· 1

II. 이론적 고찰 ····· 3
2.1 전기화학적 수처리 원리 ····· 3
2.2 전극 및 전기화학 반응기의 설계 ····· 4
2.3 직·간접적 전기화학 반응 ····· 4
2.4 직접산화 반응 ····· 5
2.4.1 막을 이용한 방법 ····· 7
2.4.2 Electrostatic adsorption process ····· 8
2.5 전기응집의 원리 ····· 8
2.5.1 응집이론 ····· 10
2.5.2 알루미늄을 이용한 응집 ····· 10
2.5.3 전기응집 반응 ····· 11
2.5.4 전기응집의 장·단점 ····· 13

III. 실험방법 ····· 17
3.1 시료 ····· 17
3.2 실험장치 ····· 17
3.3 실험방법 및 분석방법 ····· 19

IV. 결과 및 고찰 ····· 20
4.1 반응조 별 pH, DO, MLSS의 변화 ····· 20
4.2 체류시간에 따른 인 제거율 ····· 23

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.3 MLSS 농도에 따른 인 제거율 ····· 24
4.4 SRT에 따른 인 제거율 ····· 25
4.5 전해질(NaCl) 주입여부에 따른 인 제거율 ····· 26
4.6 철 전극 고정식과 무한궤도형에 따른 인 제거율 ····· 27
4.7 분뇨·가축분뇨·하수 연계처리에 따른 인 제거율 ····· 28
4.8 반응조 내 미생물 분포 ····· 29

Ⅴ. 결 론 ····· 31

REFERENCES ····· 32

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

Table 1. Characteristics of sewage ····· 17

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

Figure 1. Basic electrochemical reactions ····· 3
Figure 2. A Schematic showing (a) directed and (b) indirect electrochemical reactions of various pollutants ····· 5
Figure 3. Pathway of electrochemical combustion/conversion ····· 6
Figure 4. Principle of the EKN-process ····· 7
Figure 5. Scheme showing adsorption mode of CDI ····· 8
Figure 6. Schematic diagram of sewage treatment using electrolysis device ····· 18
Figure 7. Schematic of caterpillar-type electrode plates and brush ····· 18
Figure 8. pH variation of reactor ····· 20
Figure 9. DO variation of reactor ····· 21
Figure 10. MLSS concentration variation of reactor ····· 22
Figure 11. Phosphorus removal rate according to retention time ····· 23
Figure 12. Phosphorus removal rate according to MLSS concentration ····· 24
Figure 13. Phosphorus removal rate according to Sludge Retention Time ····· 25
Figure 14. Phosphorus removal rate according to NaCl concentration ····· 26
Figure 15. Phosphorus removal rate according to Fe electrode ····· 27
Figure 16. Phosphorus removal rate of combined treatment with night soil and livestock wastewater in sewage treatment process ····· 28
Figure 17. Microbe species observed at electric activity sludge reactor ····· 30

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

A Study on Removal of Phosphorus within Sewage Using Caterpillar-Type Fe Electrode Electrolysis Device

Lee Jeong-su
Advisor : Prof. Lee Seong-key, Ph.D.
Department of Environmental Engineering,
Graduate School, Chosun University

In this study, the problems of conventional Fe electrode electrolysis devices were addressed in order to develop a caterpillar-type Fe electrode electrolysis system with high T-P removal efficiency. The aim was to propose a sewage treatment measure and the conditions for each factor so as to satisfy the water quality standard for T-P effluents (0.2㎎/ℓ) and attain the optimum phosphorus removal efficiency using this device. The results of this study are as follows :

The pH levels in the reactors during the electrolysis process did not change significantly and remained near the neutral range. The DO concentrations were found to be high in the reactors and effluents, while there were no significant changes in the MLSS concentrations measured in the reactors.

The phosphorous removal rate was measured according to the retention time of sewage in the Fe electrode reactors, and it was found to be higher at 12H compared to 8H. Based on this, it was deemed that more phosphorus aggregation occurred over the course of the electrode reaction time. The MLSS concentrations in the Fe electrode reactors were varied to 2500ppm, 3000ppm and 3500ppm, and the difference in the phosphorous removal rate

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

was found to be negligible.

The phosphorous removal rate was measured according to the retention time of sludge (solids) in the Fe electrode reactors, and it was found to rise along with the sludge retention time (SRT). Operating the reactor at SRT of 8 to 10 days led to a sufficient phosphorous removal rate. When the electrolyte, NaCl, was injected into the reactor at a concentration of 0.05%, the resulting phosphorous removal rate was high, ranging between 90.5 and 94.8%, and it was deemed to contribute to the improvement of the phosphorous removal rate. This is consistent with the results of preceding studies.

The results of a comparative experiment using fixed-type and caterpillar-type electrolysis systems showed that the phosphorous removal rate was very low for both systems when Fe electrodes were not used. On the other hand, the phosphorous removal rate was measured to be 86.7~92.6% for the fixed-type Fe electrode electrolysis system, and 90.5~96.2% for the caterpillar-type Fe electrode electrolysis system. At present, the caterpillar-type Fe electrode electrolysis system is known for its high phosphorous removal rate in sewage treatment, and in this study, a similarly high phosphorous removal rate was observed in livestock manure, feces and sewage treatment processes. Thus, it is deemed that caterpillar-type Fe electrode electrolysis system can be applied to livestock manure treatment processes.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅰ. 서론

우리나라 공공하수처리시설 현황을 보면 2012년 말 기준 전국에 가동 중인 공공하수처리시설(500톤/일 이상)은 총 543개소이고, 그 중 고도처리공법(A_2O, SBR 등)이 적용된 시설은 501개소로 92%를 차지하고 있다. 하수처리시설 가동률은 79.4%를 보이고 있으며 시설용량을 초과하는 하수가 유입되어 가동률이 100% 이상인 시설도 65개소에 이르고 있다. 이는 합류식 하수관거, 불명수 유입 및 처리구역 확대 등에 기인한 것으로 파악되며, 하수관거 정비 및 용량 증설 등의 대책이 필요하다. 또한 지속적인 하수관거 정비사업으로 유입수질 평균농도는 매년 증가하고 있으며 BOD 제거율도 97.1%로 꾸준히 증가 추세에 있다. 그리고 인(T-P)의 유입수 오염 부하량은 증가하고 있으나 총인 처리시설 설치에 따른 제거율 상승으로 방류수 오염 부하량은 감소하고 있다.

최근 정부에서는 하천과 호소의 부영양화와 연안 적조발생의 원인물질인 인(T-P)을 사전에 예방하기 위해 2012년 1월 1일부터 공공하수처리시설의 방류수 수질기준을 0.2 ㎎/ℓ로 강화하였으며 이에 따라 다양한 형태의 인 제거기술이 연구되고 또 현장에 적용되고 있다.

인 제거방법으로는 생물학적 처리방법과 화학적 처리방법으로 나눌 수 있는데, 생물학적 처리방법은 처리효율이 낮고, 유지관리가 용이하지 않는 문제점을 가지고 있다. 반면에 화학적 처리방법은 높은 인 제거율을 보이지만 약품의 과다사용으로 유지관리비가 많이 소요되며 응집침전 된 슬러지 발생량이 증가하여 2차 오염을 야기시킨다. 최근에는 이러한 문제점을 보완하기 위한 처리방법으로 전기화학적 처리방법 등이 연구되고 있는데 정 등[1], 정 등[2]은 알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거, 황 등[4]은 철의 전기분해를 이용한 인 제거, 정 등[5]은 알루미늄판 부식을 이용한 인(T-P) 제거를 연구하였다. 또한 윤 등[6]은 폐굴껍질 반응조를 추가한 A_2O 공정의 하수 중의 인과 유기물 제거에 관한 연구를 통해 인 제거율을 향상시킬 수 있음을 보여줬다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

전기화학적 처리방법은 전기분해와 응집으로 구분할 수 있는데 극판의 종류에 따라 결정이 된다. 극판으로는 Al·Fe·Ni·Cu ·Zn 또는 Cd 등의 금속을 사용하며 인(T-P)을 효과적으로 제거한다.[6]. 특히 전극 단가가 싸고 구입과 가공이 쉬운 철(Fe)을 이용한 방법 등이 많이 연구되고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 철(Fe) 전극을 이용하는 경우 몇 가지 단점이 있다[7]. 일반적으로 물속에서 전해반응은 금속의 활성용해반응, 산화반응, 금속착이온 가수분해 등의 반응이 일어나는데, 이때 반응과 더불어 전극에 오염물질의 부착으로 인해 전기전달이 약해져 전해반응을 방해하여 인(T-P) 제거가 낮아지게 된다[8].

따라서 본 연구에서는 전기분해반응 시 전극에 부착된 오염물질을 안정적으로 제거하기 위해서 회전식 브러쉬를 설치하였고, 음극과 양극의 전극교환을 통하여 전극의 부식이 최소화 되도록 철(Fe)을 이용한 무한궤도형 전기분해장치를 개발하였다. 무한궤도형 전기분해장치를 호기성 반응조에 설치하여 체류시간 변화, MLSS 농도 변화, SRT 변화, 전해질 주입에 따른 인 제거율, 고정식 철 전극과 무한궤도형 철 전극 간의 인 제거율, 분뇨·가축분뇨·하수의 연계처리에서 인 제거율, 철 전극 반응조 내 미생물 종류 등을 조사하여 인 제거에 최적의 인자를 찾는데 연구의 목적을 두고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅱ. 이론적 고찰

2.1 전기화학적 수처리 원리

수 처리 분야에 적용되는 전기화학적 처리방법은 주로 전기가 통할 수 있는 물질인 금속, 반도체, 이온전도체인 액체전해질 및 고체전해질 사이 계면에서 전하 이동을 다루는 기술이다. 간단히 설명하면 오염물질이라는 전도성 액체에 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)을 설치하고 전류를 흐르게 하였을 때 일어나는 반응을 이용하여 폐수를 처리하는 방법이다.

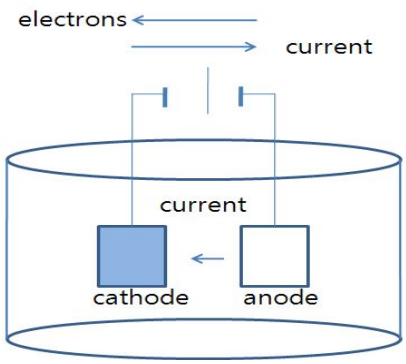


Figure 1. Basic electrochemical reactions.

Figure 1에서와 같이 전극에 전류가 흐르면 anode에서는 산소가 만들어지면서 산화반응이 일어나고, cathode에서는 수소가 생성되는 환원반응이 일어나게 된다. 폐수 처리에서 anode를 활용하게 되면 다양한 산화반응을 일으킬 수 있는데 최근에는 처리하기 어려운 산업폐수를 전기화학적 방법을 이용하여 성공적으로 처리한 결과가 지속적으로 보고되고 있다. 대부분의 경우 유기물 제거가 주목적이며, 폐수의 성상에 따라서는 85% 이상의 높은 COD 제거율과, 색도의 경우 99% 이상 제거되는 것으로 알려지고 있다.

폐수의 전해반응에서 산화반응으로는 폐수의 종류에 따라서 산소발생, 유기물 산화, 질소화합물 산화, 염소가스 발생 등이 있다. 이러한 산화반응들은 각기 다른 표준전위에서 일어나게 되는데, 특정 전위에서 폐수를 처리할 경우 오염물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점을 지니고 있다. 하지만 한 가지 문제점은 적절

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

하지 않은 전극물질에 산화전류를 인가할 경우, 에너지 효율을 저하시킬 수 있는 산소 또는 염소 발생이 주로 일어날 수 있는데, 이러한 경우 목적 오염원의 처리 효율이 상대적으로 낮아지게 된다. 그리고 산화전극 뿐만 아니라 환원전극에서도 수소 발생으로 인해 처리효율이 낮아질 수 있다. 참고로 cathode를 활용하여 처리 가능한 폐수는 대부분 중금속을 함유한 폐수로서 중금속 이온을 환원시켜 cathode 전극 위에 증착 회수한다.

위와 같이 폐수처리 시 원하는 반응들만 선택적으로 일어나게 하여 처리공정의 경제성을 향상시키는 방법은 최적의 전극을 선택하여 사용하는 것이다. 사용 전극에 따라 anode에서는 산소 발생 전위를 높일 수 있고(높은 과전압 = 높은 에너지) 유기물이나 질소 화합물의 산화반응 전위를 낮출 수 있다. 최근에 anode로 주로 사용되는 것은 치수안정전극(dimensionally stable anode)이며, 특정금속에 이리듐(Ir), 루테니움(Ru)과 같은 귀금속 산화물을 피복시켜 제조한다. 이러한 치수안정전극은 전기응집반응(electrocoagulation)에서 사용되는 철이나 알루미늄과는 달리 전극의 부식이 일어나지 않아 전기에너지의 불필요한 소비 또한 막을 수 있다.

2.2 전극 및 전기화학 반응기의 설계

전극의 형태는 판상(plate) 전극을 비롯해서 mesh 형태, 입상(granular) 전극 형태도 활용되고 있다. 단순한 2차원적인 전극 구조에서는 전류의 균일한 분포를 위해 전극 간의 거리와 가장자리 효과(edge effect)를 반영한 전극 모양의 다양성이 필요하다. 3차원적인 전극 구조를 사용한다면, 첫 번째 고려대상은 다공성(porous) 물질일 것이다. 하지만 이러한 다공성(porous) 구조는 상기 기공(pore) 안에서 오염물질의 이동이 원활하지 못한 이유로 제한적으로 사용되고 있는데, 연료전지 연구에서 사용되는 전극의 박막 다공성층을 이용하여 다공성 구조의 문제점을 보완할 수 있다. 두 번째 사용가능한 전극 구조는 분말형태로 폐수 내에 존재하는 중금속 이온의 증착에 현재 사용되고 있다.

2.3. 직·간접적 전기화학 반응

폐수의 전기화학적 처리 시 전극을 매개체로 전자이동 반응이 일어나게 되는데, 일반적으로 직접반응과 간접반응으로 구분할 수 있다. 직접반응은 Figure 2와 같이 전극 표면에 반응물이 흡착되어 전자 이동 반응이 일어난 후 생성물은 전극에서

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

분리된다. 간접반응은 전자 이동 반응을 원활히 할 수 있는 반응성 높은 화합물과 같은 중간체를 사용하는 반응이다. 여기서 중간체는 가역반응(reversible reaction)에 의해 재생되기도 하며, 비가역반응(irreversible reaction)을 일으킬 수도 있다.

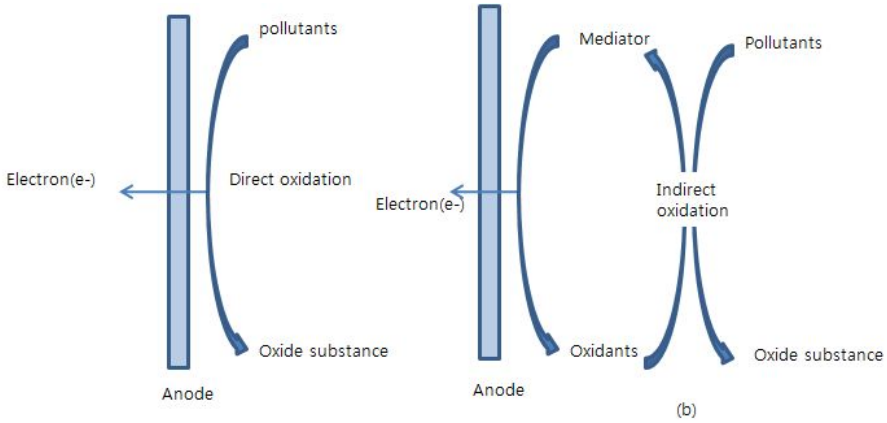


Figure 2. A Schematic showing (a) directed and (b) indirect electrochemical reactions of various pollutants.

2.4 직접산화 반응

폐수에 존재하는 다양한 유기오염물질들은 중간체의 도움 없이도 anode의 직접 반응에 의해 산화될 수 있다. 불필요한 유기물의 직접산화는 크게 전기화학적 변환과 전기화학적 연소 두 가지로 나누어서 설명할 수 있다. 전기화학적 변환은 오직 비유기성 오염물질을 유기성물질로 변화시키는 것으로 전기화학적 처리 후에 생물학적 처리가 여전히 요구되는 기술이다. 이에 반해 전기화학적 연소는 물과 이산화탄소를 배출시키며, 더 이상의 정화가 필요하지 않다. Figure 3은 전기화학적 변환과 연소를 나타낸 개략도이다. 그림에 표시된 대로 현재까지 연구결과를 보면 하이드록실(OH^*) 라디칼이 연소반응에 많은 도움을 주는 것으로 나타났으며, 이러한 반응에 적합한 화학적으로 안정적인 전기적 전도물질의 선택이 필요하다는 것을 알 수 있다[8].

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

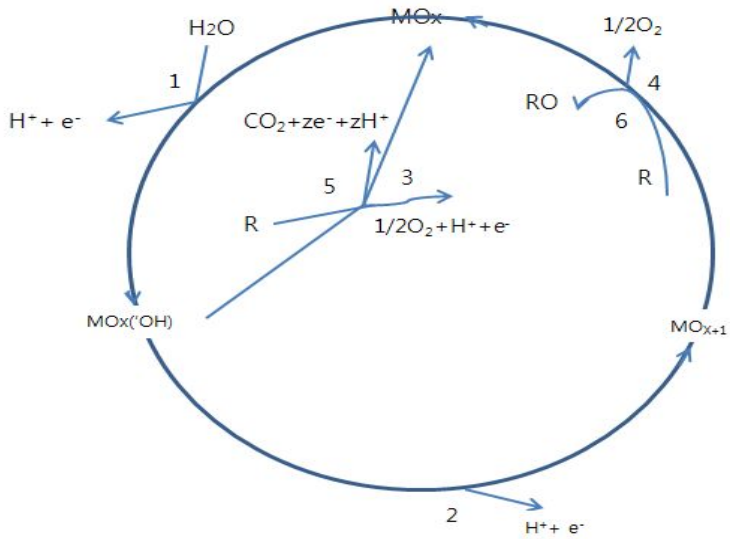


Figure 3. Pathway of electrochemical combustion/conversion.

이에 합당한 물질로는 티타늄(Ti)을 기초로 하여 화학기상증착법(chemical vapor deposition process, CVD), 스퍼터링법(sputtering process), 졸-겔법(sol-gel process), 스프레이 코팅법, 그리고 전기화학적 방법으로 형성된 증착물질들이다. 이러한 물질을 치수안정 anode (dimensionally stable anodes, DSA) 라고 명명하며, 식염전해(chlor-alkali) 방법을 이용하여 염소 가스를 생성하는데 현재 널리 사용되고 있는 전극은 티타늄 위에 RuOx를 코팅시킨 전극을 기본으로 한다. 이러한 DSA 전극은 부식에 대한 안정성이 크고, 염소발생에 대한 촉매 능(염소 발생과 전압이 낮음)도 크다. 현재 IrO_2/Ti 와 RuO_2/Ti 그리고 IrO_2-RuO_2/Ti 전극이 널리 사용되고 있다. 폐수에 존재하는 유기물의 직접 산화에 있어 위에 언급한 전극의 성능은 표면 상태에 따라 달라지는데 기공의 크기와 표면 거칠기 그리고 실제 반응 면적이 영향을 미칠 수 있으며, 각 물질의 고유 촉매 특성도 영향을 줄 수 있다.

폐수 내 존재하는 다양한 유기화학물질들의 전기화학적 반응성을 이해하는 것은 해당 물질의 선택적 고효율 처리에 있어 매우 중요하다. 유기화합물의 전기화학적 반응성을 비교하기 위하여 전해산화지수(electrochemical oxidability index, EOI)가 이용되며, 이 지수는 특정 유기화합물이 전기화학적으로 산화되기 쉬운 정도를 정량적으로 나타내기 위한 자료이다[9]. 유기화합물의 구조와 EOI 값의 관계를 비교 평가해보면, 전자를 끌어당기는 $-SO_3H$, -COOH를 가지고 있는 유기화합물은

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

비교적 작은 EOI 값을 가지고 있으며, 이로 인해 상대적으로 전기화학적 산화반응이 어렵게 일어나는 것을 알 수 있다[10]. 그러나 전자를 밀어내는 $-NH_3$을 가진 유기화합물은 상대적으로 높은 EOI 값을 나타내며, 이는 전기화학적 산화반응이 용이하게 이루어지는 특성을 지니고 있다.

2.4.1 막을 이용한 방법

막은 분리막으로서 역할과 응용전기 화학분야에서 고체 전해질로 사용되어 왔다. 막을 이용한 폐수 처리기술로는 크게 두 가지로 전기투석(electrodialysis)과 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)의 응용이 있다. 전기투석법은 이미 널리 알려져 있는 기술이며, 전해질산염 제거(electrocatalystic nitrate-elimination) 공정(EKN-process)은 NO_3^-가 Pb전극 촉매 위에서 일어나는데 전기화학적 환원식은 2-1식과 같다.

$$2NO_3^- + 2H^+ + 10H \rightarrow N_2 + 6H_2O \quad \text{——} \quad (2\text{-}1)$$

Figure 4에 나타난 공정에서 수소 이온은 anode에서 형성되어 양이온 교환막을 통과한 후 cathode에 도달하며, cathode에서는 수소 이온과 질산 음이온(nitrate)이 반응하여 환원된다. 이 공정의 특징은 오직 질소 가스와 물만 배출된다는 것이다.

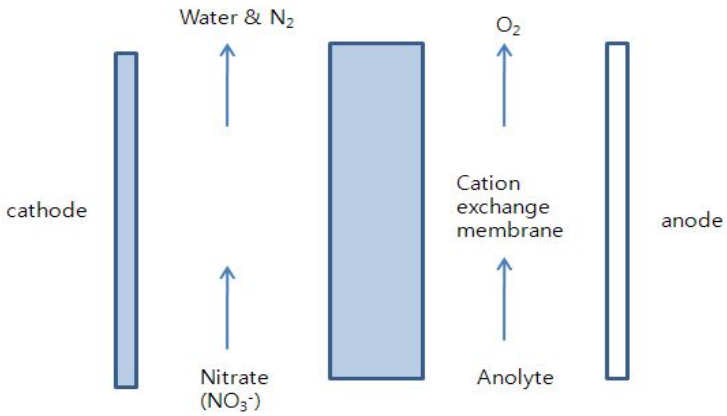


Figure 4. Principle of the EKN-process.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.4.2 Electrostatic Adsorption Process (Capacitive Deionization(CDI))

electro-sorption은 폐수 내에 존재하는 모든 종류의 물질을 제거할 수 있으며 반응 표면적이 매우 큰 활성탄을 사용할 경우 가장 효율이 높다. Flow-through capacitor라고 명명된 새로운 장치는 향후 물을 정수하는 기술로 사용될 수 있는 충분한 잠재력을 가지고 있는 것으로 평가된다.

정전기적 탈이온(capacitive deionization, CDI)은 기존 방법에 비해 용액 내의 이온을 효과적으로 제거하면서도 재생이 간단하고 재료가 차지하는 비중이 작아 경제적이고 효과적인 공정이라고 할 수 있다.

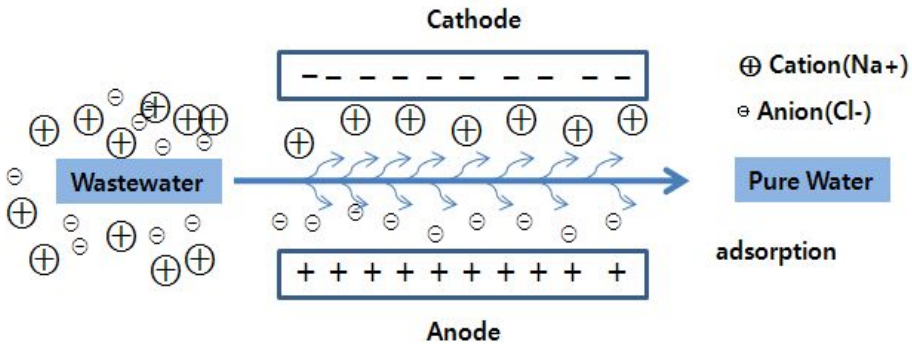


Figure 5. Scheme showing adsorption mode of CDI.

2.5 전기응집의 원리

전기응집은 일반적으로 양극에 알루미늄이나 철 등의 용해성 전극을 사용하여 연속적으로 양극 주변에 금속 양이온을 공급함으로써 반응이 일어난다. 생성된 금속 양이온은 전기장의 힘과 농도 구배에 의해 대류, 확산되면서 콜로이드와 같은 입자들과 전기적으로 결합하여 응집침전 된다. 알루미늄 전극판을 이용한 일반적인 전기응집 반응식은 다음과 같다.

(양극) 금속이온 용출

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(음극) 물의 전해반응, 알루미늄 수화물 생성반응, 수소 발생

$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

양전극에서는 적절한 pH에서 알루미늄이 전해반응으로 산화되어 Al^{3+} 이온 상태로 용출되며, 용출된 Al^{3+} 이온은 수중에 용존 된 인산이온과 결합하여 제거가 일어난다. 음전극에서는 물의 전해반응에 의해 생성된 OH^-와 결합하여 응집제의 역할을 할 수 있는 수산화물인 $Al(OH)_3$를 생성시키고 인산이온과 흡착하여 물리적 제거가 일어나며, 생성된 $Al_n(OH)_{3n}$은 오염물질과 상호 결합하려는 경향으로 인해 무기물과 유기물 등의 오염물은 $Al_n(TOC)_{3n}$로 응집·침전된다.

양전극에서 발생 가능한 화학반응 메커니즘은 다음과 같다.

$Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3e^-$

$Al^{3+} + TOC \rightarrow Al(TOC)$

$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$

$nAl(OH)_3 \rightarrow Al_n(OH)_{3n}$

$Al^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4$

$Al(OH)_3 + PO_4^{3-} \rightarrow AlPO_4(OH)_3$

동시에 음전극에서 발생하는 화학반응 메커니즘은 다음과 같다.

$2OH^- \rightarrow H_2 + 2e^-$

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$HCO_3 + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.5.1 응집이론

수중의 불순물 중 0.001~0.1um 크기의 콜로이드 성분을 그대로 처리하는 일반적인 방법은 없다. 수중의 콜로이드는 일반적으로 내부 핵인 양전하를 중심으로 표면이 보통 음전하를 띠고 있으며, 콜로이드 입자 상호 간의 음전하 때문에 서로 반발하면서 안정된 분산 상태로 수중에 존재하게 된다. 물 분자와 친화성이 특히 강한 콜로이드를 친수성 콜로이드라 하며, 이러한 친수성 콜로이드는 상호 접촉하여 결합하려는 경향이 강하여 물 분자와 결합력을 발휘할 수 없다. 이러한 콜로이드 안전상태를 와해시켜 상호 접촉하고 결집되도록 하는 조작이 응집조작이다. 즉 콜로이드 성분을 불안정화시키는 것이다. 콜로이드 표면의 전기적 성질을 표시하는데 제타전위라고 하는 지표가 이용된다. 응집을 촉진시키기 위해서는 응집제를 주입한 후 제타전위를 0 mV 부근(등전점)으로 하면 된다. 실제로 ±10 mV 정도의 범위가 되도록 전하를 중화하면 반데르발스 힘(Van der Waals force)에 의한 결합이 가능하게 되며 이를, 응결작용(Coaqulation)이라고 한다.

한편, 응결작용에 의해서 형성된 미세한 플록(Floc)은 입자 크기 및 침강 속도가 상당히 증가하지만 여전히 입자의 직경이 상대적으로 작은 상태이므로 가교에 의한 보다 조대화 된 플록 형성이 필요하다. 이 작용을 응집작용(Flocculation)이라고 하며, 이때 첨가된 약품이 폴리머로 주로 음이온계와 바이온계 폴리머이다. 플록의 성장은 주로 브라운 운동(Brownian motion)과 교반(Stirring)에 의하여 성장한다.

2.5.2 알루미늄을 이용한 응집

최근에는 일본에서 개발된 중압알루미늄염, 특히 폴리염화알루미늄(PAC, Al_2O_3 : 10~11%)이 세계적으로 사용되기 시작했다. pH가 강산성인 경우 알루미늄은 3가의 이온(Al^{3+}) 상태로 존재하는데 pH 4~5 범위에서 수산이온(OH^-)과 결합하여 가수분해 및 중합반응을 하면서, 다가의 (+)전하를 가진 용해성 폴리머이온($Al_8(OH)_{20}^{4+}$)이 된다. 이러한 4가의 알루미늄 이온은 중합반응에 가장 효과적으로 작용하는 이온이다. 중성에서는 수중의 OH^- 이온과 결합하는 비율이 증가하여, $Al(OH)_3$라는 불용화 된 수산화알루미늄이 형성되고, pH 8 범위에서 완전하게 전하를 상실하여 등전점에 도달한다. pH가 더 높아지면 OH^- 이온이 증가하여 알루미늄은 $Al(OH)_4^-$ 형태의 (-)전하를 띠게 된다. 따라서 pH가 알칼리성인 경우 알루미늄은 (-)전하의 중화 능력을 상실하여 응집작용을 하지 못한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.5.3 전기응집 반응

전기응집 반응에서 전극으로는 대부분 값이 싸고, 구입과 가공이 용이하며, 그 효율성이 입증된 가용성 전극인 알루미늄과 철을 사용한다. 다음은 각 전극을 사용하였을 경우 전기응집 반응을 나타낸 것이다.

가. 알루미늄(Aluminum)

알루미늄은 인성과 내식성이 우수하고 전기저항이 작은 특성이 있어 전기응집 반응에 적합하다고 알려져 있으며 많은 연구자들이 알루미늄을 이용한 전기응집 반응을 연구하였다. 양극에서 알루미늄의 전기적 용출은 낮은 pH에서 Al^{3+}, $Al(OH)_2^+$와 같은 화학종을 생성하는데, 이들은 적당한 pH에서 $Al(OH)_3$로 생성되며 최종적으로 $Aln(OH)_{3n}$가 된다.

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$
$$Al^{3+}(_{aq}) + 3H_2O(l) \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$$
$$nAl(OH)_3 \rightarrow Al_n(OH)_{3n}$$

반면, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ 그리고 $Al(OH)_4^-$와 같은 화학종은 pH 조건에 따라 시스템 내에 존재할 수도 있는데, pE-pH 평형에 대한 실험을 통해 적당한 pH 조건에서 Multimeric Hydroxo Al^{3+} 와 같은 전하를 띤 다양한 형태의 화학종이 생성된다고 보고되었다. 겔상의 전하를 띤 Hydroxo 양이온 화합물은 중합반응에 의해 흡착된 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있으며 침전에 의해서도 제거된다.

나. 철(Iron)

전기응집 반응에서 철은 산화반응을 하면서 Fe(OH)n (n=2 또는 3)의 수산화물을 생성한다. Fe(OH)n을 생성하는 두 가지 메커니즘은 다음과 같다.

<u>* Mechanism 1</u>

[Anode] 양극

$$4Fe(S) \rightarrow 4Fe^{2+}(aq) + 8e^-$$
$$4Fe(aq) + 10H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow 4Fe(OH)_3(S) + 8H(aq)$$

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[Cathode] 음극

$$8H^+(aq) + 8e^- \rightarrow 4H_2(g)$$

[Overall] $4Fe(aq) + 10H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow \underline{4Fe(OH)_3(S)} + 4H_2(g)$

<u>* Mechanism 2</u>

[Anode] 양극

$$Fe(S) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$$
$$Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(S)$$

[Cathode] 음극

$$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$$

[Overall] $Fe(aq) + 2H_2O(l) + O_2(g) \rightarrow \underline{Fe(OH)_2(S)} + H_2(g)$

형성된 $Fe(OH)_n(S)$는 겔상 형태로 수용액에 잔존하는데, 그 형태는 하·폐수의 오염물질을 착물화, 정전기적 인력 그리고 응집에 의해 제거된다.

$$L\text{-}H(aq)(OH)OFe(s) \rightarrow L\text{-}OFe(s) + H_2O(l)$$

철 화합물은 용액의 pH 조건에 따라 다양한 화합물이 존재하는데 $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$은 산성 조건에서 존재하며 다음과 같은 반응이 일어난다.

$$Fe^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)^{2+}(aq) + H^+(aq)$$
$$Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_2^+(aq) + 2H^+(aq)$$
$$Fe^{3+}(aq) + 3H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_3(aq) + 3H^+(aq)$$

알칼리성 조건에서 $Fe(OH)_6^{3-}$와 $Fe(OH)_4^-$ 이온이 용액 내에 존재한다. 철판이나 철봉을 소모전극으로 사용하였을 경우 전기응집에 의해 양이온과 음이온이 용액의 pH에 따라 존재할 수 있다. Polymeric Fe^{3+}와 Al^{3+}의 Hydroxo 화합물에 의한 중금속의 흡착과 흡수는 여러 연구자들에 의해 보고되었으며, 수처리 응집제로써 Fe^{3+}의 사용은 독성의 영향이 있는 Al^{3+}와 비교할 때 상당한 장점을 가지고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.5.4 전기응집의 장 · 단점

가. 전기응집 장점

다른 공정과 비교했을 때 전기응집의 장점은 첫째 시스템 구성이 간단하고 조작이 용이하며, 형성된 플록은 화학적 응집에 의하여 형성된 것과 비슷하기 때문에 여과에 의해 빠르게 분리될 수 있다. 둘째 전기응집에 의한 처리수의 TDS(Total Dissolved Solid)는 화학적 응집에 의한 것과 비교하여도 더 낮다. 이러한 전기응집은 온도에 의한 영향이 적고 부지면적 당 처리용량이 크며, 산화제 및 환원제와 같은 약품을 사용하지 않아 생물학적 공정과 비교 시에도 경제적이다. 셋째 중금속 이온 및 시안화물 이온 등과 같이 생물학적 처리가 어려운 폐수에도 적용할 수 있으며, 상온·상압 조건에서도 처리가 용이하고 계절적인 영향을 받지 않는다. 넷째 전기응집 과정에서 발생한 슬러지는 금속 수산화물로 구성되어 있어 결합수분이 적고 침전성과 탈수성이 양호하며, 쉽게 고액 분리되는 특징이 있다. 다섯째 화학적 약품처리가 필요치 않아 화학 약품에 의한 2차 오염의 가능성이 없다. 마지막으로 전기응집 과정에서 발생한 기포들은 오염물과 부착하여 상승함으로써 쉽게 농축시키거나 제거할 수 있다.

나. 전기응집 단점

전기응집도 단점이 존재하는데, 전기응집 공정의 특징인 소모전극(Sacrificial electrode)이 산화에 의해 금속 이온을 용출시키므로 극판에 스케일이 부착되고 극판이 마모되어 처리효율이 감소하는 문제가 있어 주기적으로 소모전극을 교체해 주어야 한다. 또한 전기를 사용하기 때문에 전기 사용료가 비싸며, 전기응집 반응을 위해서는 원수에 높은 전기 전도도가 필요하다. 용출되어 나온 금속이온이 과다 용출되어 2차오염의 가능성도 있으며, 전극 표면에 불용성 수산화물이 부착되어 전기응집 반응을 방해하므로 주기적으로 전극을 세척해야 한다. 또한 처리시설 투자비가 높다.

다. 전기응집의 영향인자

① 전해질 농도

전해질은 용액 속에서 이온으로 해리하여 여기에 전류를 걸면 이온이 전하를 운반하는 용액이다. 전기화학 반응은 일반적으로 양극과 음극사이의 전기적 저항을

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감소시키기 위한 높은 이온전도도를 가진 용액에서 이루어진다. 이와 같이 용액을 통해 전류를 흐르게 하는 전해질은 전류를 운반하는데 전자에 의하지 않고 이온으로써 운반되는 것으로 금속 전도체와는 다르다. 전해질은 전기분해 과정에서 도체 역할을 함으로써 전해질 용액의 양극과 음극의 전극을 설치하여 전류를 흐르게 할 때 전해질의 종류에 의한 영향도 있지만 전해질 농도가 낮아 전기전도도가 낮은 경우 과도한 조전압에 의한 열손실이 증가하여 전류의 효율이 떨어지고, 동시에 처리 효율도 떨어진다. 그러므로 전기분해를 이용한 수 처리는 대부분 해수와 같이 전기 전도도가 높아 전기저항이 낮은 폐수에 적용한 연구가 많으며, 전해질이 부족한 폐수나 하수를 처리할 경우 염소를 첨가 처리하기도 한다. 전해질 용액도 금속 전도체와 도체에 주는 전압과 통과하는 전류의 세기에 관계하고 있는 옴 법칙을 따른다. 이 법칙은 전류의 세기(I)는 작용하는 전압(V)에 비례하고 전기저항(R)에 반비례한다. 전류 세기(I) 단위는 암페어(Ampere), 전압(V)은 Volt, 저항(R)은 Ohm이다. 즉 1의 저항에 대한 1암페어의 전류가 흐르게 하는데 필요한 전압으로 정의된다.

② 전류밀도(Current Density)

전류밀도는 전극의 단위 면적당 크기로 정의하며, A/cm^2, A/dm^2 또는 mA/cm^2 등으로 표시한다. 전류밀도는 전기응집에 의해 용출되는 금속 이온의 양과 밀접한 관련이 있다. 전류밀도가 커질수록 용출되는 금속 이온의 양도 증가하게 되고 결과적으로 오염물질을 처리하는 금속 수산화물이 증가하여 처리효율도 향상된다. 또 1g 당량의 원소는 원자단을 석출하는데 원자나 원자단의 종류에 관계없이 항상 일정하다는 페러데이 법칙이 적용된다.

$$w = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F}$$

Where, w : Mass of dissolved metal(g)
I : Current(A)
t : Time(sex)
M : Atomic mass of metal
Z : Valency of metal
F : Faraday's constant (96,500)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

그러나 전류밀도가 높을수록 전기응집 효율이 좋은 것이 아니므로 적절한 전류밀도를 유지하여야 한다. 전류밀도는 극 간격이 좁을수록 저항이 낮아 전압이 낮게 유지되고 동일 전압에서 전류밀도는 높게 할수록 처리효율이 증가하며, 오염물을 처리하는데 에너지 소모가 적다.

③ 전극판의 특성

전극은 용액으로 양전하의 전류가 들어가는 양극이라고 하며, 난류가 나가는 극을 음극이라고 한다. 전극판의 종류는 양극과 음극이 나누어지는데 양극은 알루미늄, 철, 니켈, 구리, 아연, 카드뮴 등이 사용되며, 이들 금속 원자들은 용액 속에서 용해되어 금속 수산화물을 형성하여 오염물질 흡착과 동시에 발생하는 H_2, O_2와 같은 기체와 함께 상승하면서 고액분리가 일어나 오염물질을 제거한다. 알루미늄이나 철 이온들은 응집반응을 하여 침전 또는 부상시킨다. 응집 처리는 플록 형성으로 슬러지가 많이 발생하여 고액 분리가 잘 되지 않고, 생물학적 처리에 있어 장애요인이 되기도 하다. 알루미늄과 철을 양극으로 사용하여 유기물질 제거 실험 결과 고분자 유기물질은 응집이 일어나며, 저분자 유기물질을 VOC나 CO_2로 전환된다고 보고되고 있다.

④ 전극 간격(Electrode Distance)

보통 전극 간격이 넓을수록 높은 전압이 요구되고, 좁을수록 전류량이 많아져 전해처리에 좋다. 전극 간격을 너무 크게 하면 전극 사이의 전류량이 적어 유기물 및 무기물의 산화반응이 는 적게 나타나 높은 전압이 요구되고, 전력손실도 증가한다. 따라서 전극 간격을 좁게 유지하여 낮은 전압으로 적정처리가 가능하도록 해야 한다. 적극 간격이 좁을수록 처리효율은 증가하고 낮은 전압이 적용되며 그 결과 에너지 모소가 작다. 또한 전극 간격이 좁을수록 오염물의 제거율이 높아지는 것은 HOCl 또는 OCl의 생성속도가 커지기 때문이다.

⑤ pH

전기응집을 이용한 수 처리에서 pH는 금속 수산화물의 용해도뿐만 아니라 전류효율에도 영향을 미친다. 따라서 전기응집 반응에서 pH는 아주 중요한 인자로 작용한다. 일반적으로 알루미늄 전류 효율은 중성보다는 산성이나 염기성 상태에서

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

더 높게 나타난다. 전기응집의 경우 pH 완충능력이 있는데, 전기응집 후 유출수의 pH는 산성 영역에서 증가하고 염기성 영역에서 감소하는 경향이 있다.

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow [H_2CO_3] \leftrightarrow [HCO_3^-] + [H^+] \leftrightarrow [CO_3^{2-}] + [H^+]$$

이는 산성 영역에서 CO_2가 과포화되어 수소 이온을 유리시켜 pH를 산성화시키는 것이다. 또한 염기성 영역에서는 수소 생성 외에도 (+)전극 근처에서 $Al(OH)_3$의 형성이 수소 이온을 방출시켜 pH를 감소시키게 된다. 이러한 pH 완충능력으로 처리수의 pH가 중성부근에 있기 때문에 pH 조절을 위한 약품 주입 등이 불필요하다.

⑥ 전기전도도(Conductivity)

전기응집을 이용한 수 처리에서 양극 표면에 산화피막이 형성되어 저항이 급상승하게 되면 전력소비량이 증가되고, 알루미늄 이온의 용출이 병행되어 금속 수산화물의 형성이 느리게 되어 처리효과를 떨어뜨린다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 NaCl과 같은 전해질을 첨가하면 전극 표면에 산화피막 형성을 감소시켜 전기응집 효율을 향상시키는 동시에 전력 소비를 줄일 수 있다. 이러한 전해질 첨가제로는 NaCl과 CaF_2 등이 있으나, 주로 NaCl을 많이 사용된다. 특히 NaCl을 주입하여 전기전도도를 증가시키면 응집효율 향상 외에도 수중에서 발생하는 염소 이온에 의한 염소소독을 기대할 수 있다. 그리고 전기화학적 탈질이 가능하여 질소 제거도 기대할 수도 있다.

⑦ 반응시간(Reaction Time)

전기응집을 이용한 수 처리에서 반응시간은 용출되는 금속이온의 양과 밀접한 관계가 있다. 반응시간이 증가할수록 전류량이 많아져 금속 이온의 양은 증가하게 된다. 따라서 전기응집 반응에서 반응시간은 중요한 인자로 작용한다.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅲ. 실험방법

3.1 시료

실험에 사용한 원수는 D하수처리시설에서 채수하였다. D하수처리시설은 가축분뇨 처리시설의 방류수와 하수를 연계 처리하는 공정으로 구성되어 있으며, 방류수와 하수가 유입되는 유량조정조에서 원수를 반입하였다. 원수 수질은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of sewage

Parameter	Influent	
	Range	Average
Temperature (℃)	15.2 ~ 26.5	22.3
pH	6.65 ~ 7.78	6.92
BOD (mg/L)	123.7 ~ 226.2	186.5
TCOD (mg/L)	135.3 ~ 590.0	231.3
SS (mg/L)	342.7 ~ 651.3	478.5
T-N (mg/L)	16.18 ~ 45.24	22.32
T-P (mg/L)	2.15 ~ 20.29	10.61

3.2. 실험장치

본 pilot plant에 적용한 무한궤도형 Fe 전극 전기분해 장치가 설치된 전체 처리 공정도는 Figure 6과 같다. 반응조는 크기가 4,270mm × 1,830mm × 1,940mm 이며, 전기분해장치는 막대형태의 350mm × 50.5mm × 15mm의 직사각형 철판 79개를 무한궤도형 체인에 붙여 제작하였다. 운전은 전극판 깊이는 920 mm, 전극판 개수는 2개, 전극판 간격은 740mm로 고정하여 행하였다.

본 연구에서는 전극판에 부착된 슬러지와 스케일을 일정하게 제거하기 위해 상부 측에 와이어 브러시를 설치하였고, 전극판의 회전 방향과 반대로 회전시키면서 전극판에 부착된 이물질들을 제거하여 철 전극 반응이 최대가 되도록 하였다. 또한 전류를 교대로 투입함으로써 전극 오염을 최소화하여 전해반응을 최대화하였다. 무한궤도형 전극판과 브러시가 부착된 장치는 Figure 7과 같다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

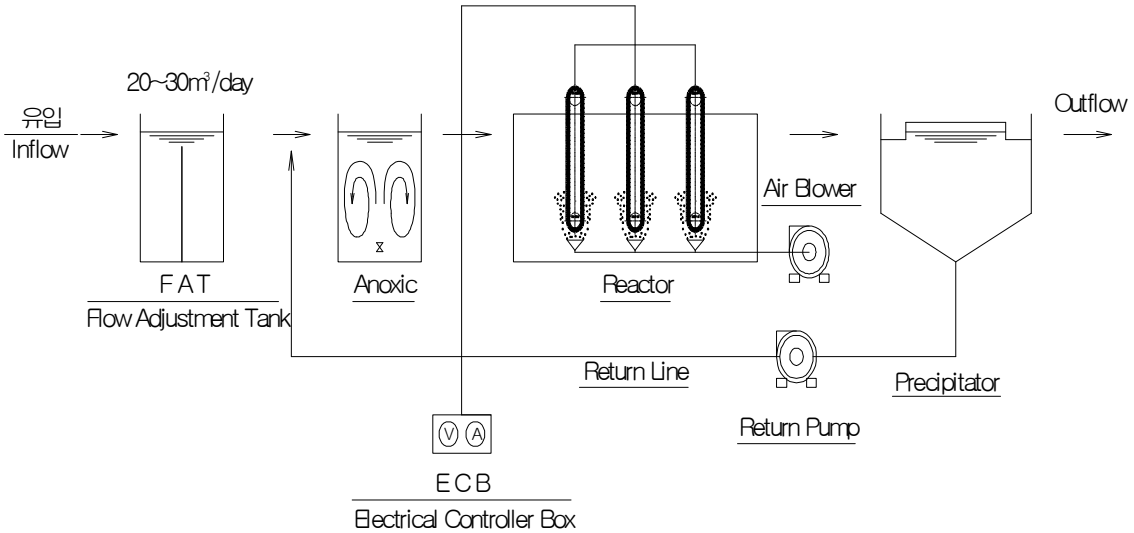


Figure 6. Schematic diagram of sewage treatment using electrolysis device.

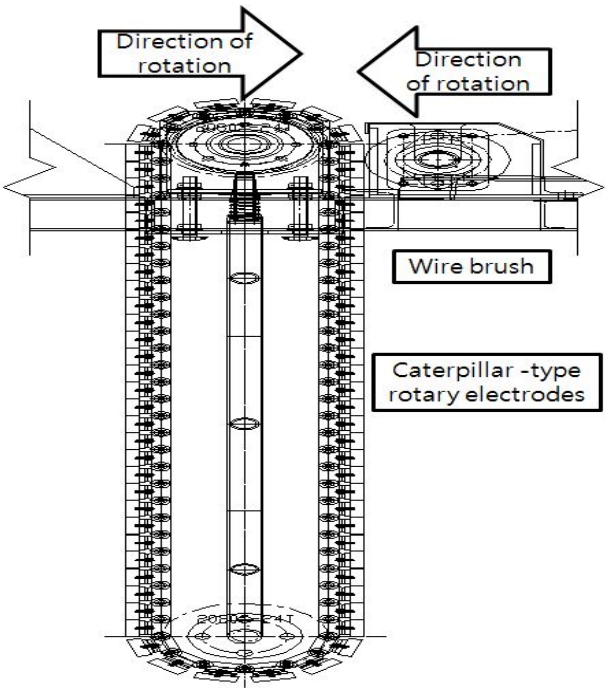


Figure 7. Schematic diagram of caterpillar-type electrode plates and brush.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3 실험방법 및 분석방법

본 pilot plant인 무한궤도형 Fe 전극 전기분해장치의 처리용량은 20~30 ㎥/d 이며, 반응조 내 DO 농도는 내부 침전과 미생물 활동에 영향이 없는 4~5 ㎎/ℓ, MLSS 농도는 2500~3500 ㎎/ℓ로 하였다. 실험은 반응조에서 체류시간의 변화, MLSS 농도의 변화, SRT의 변화, 전해질의 주입과 주입하지 않은 경우, 고정식 철 전극과 무한궤도형 철 전극 사용 등 운전 조건을 달리하여 결과를 도출하였다.

운전인자는 기존 실험을 통해 결정하였으며, 반응조에 무한궤도형 Fe 전극 전기분해장치를 장착한 후 전극판 깊이는 무한궤도형 체인장치의 길이를 고려하여 920 mm, 전극판 개수는 2개, 전극판 간격은 740 mm, 전류는 22A, 전압은 3상 380 V에서 TR(Transformer)을 거쳐 100~110 V로 하여 운전하였다.

BOD와 COD는 적정법, SS는 중량법, T-N, T-P분석은 흡광광도법, pH와 DO는 전극법 등 수질오염공정시험법에 준하여 분석을 하였다.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅳ. 결과 및 고찰

4.1 반응조별 pH, DO와 MLSS 변화

pH는 미생물 활동과 침전물 반응에 영향을 줄 수 있어 각 반응조별 pH 변화를 살펴보았으며, 결과는 Figure 8 ~ Figure 9와 같다. 조사 결과 pH는 유입수, 무산소조, 호기조, 침전조, 유출수에서 6.5 ~ 7.1로 나타났다. 3차 조사 시 원수의 pH가 낮게 유입되는 경우에는 무산소, 호기조, 침전조에서 낮아지는 경향을 보였으나 방류수에서 다시 상승하는 것으로 나타났다.

이는 일반적인 철 전극 분해반응 시 양극에서는 금속 이온이 용출되고, 음극에서는 수소 가스가 발생되는데, 양극과 음극에서 산이온과 알칼리이온이 발생하는 메커니즘으로 인해 별도의 중화시설이 필요 없는 것으로 알려져 있다[9]. 특히 철 전극을 이용한 전기분해 연구에서 pH가 4~5 일 때 인 제거율이 높다고 알려져 있지만 pH가 7.0 전·후 일 때는 인 제거에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 보고된 바 있다[10].

Figure 8. pH variation of reactor.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 9에는 각 반응조에 있어서의 DO 농도 변화를 나타내었다. 유입수는 0.48~2.85 ㎎/ℓ, 무산소조는 0.09~0.27 ㎎/ℓ, 호기조는 4.3~7.79 ㎎/ℓ, 침전조는 3.26~7.10 ㎎/ℓ, 방류수는 5.22~8.66 ㎎/ℓ로 나타났다. 유입수의 용존산소는 매우 낮았으며, 무산소조에서는 매우 낮은 혐기상태를 보였다. 호기조에서는 상당히 높은 농도를 보였고, 침전조와 방류수에서도 높은 농도를 나타내었다.

Figure 9. DO variation of reactor.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 10에는 각 반응조에 있어서의 MLSS 농도 변화를 나타내었다. 무산소조의 MLSS 농도는 2,734~4,354 ㎎/ℓ, 호기조 MLSS농도는 2,711~4,193 ㎎/ℓ, 슬러지 반송농도는 4,021~6,518 ㎎/ℓ로 나타났다.

Figure 10. MLSS concentration variation of reactor.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.2 체류시간에 따른 인 제거율

무한궤도형 Fe 전극 전기분해장치를 반응조에 전극판 깊이는 920mm, 전극판 개수는 2개, 전극판 간격은 740mm로 고정하여, 호기조에서 체류시간이 8시간, 10시간, 12시간일 때 인 제거율을 조사하였으며, 그 결과는 Figure 11과 같다.

기존의 연구를 참고하여 전극판 깊이, 전극판 개수, 전극판 간격, 전류, 전압에 대한 결과를 통하여 인자를 결정하여 운전한 결과 체류시간 8시간에서 인 제거율은 84.6~92.5%를 보였으며, 체류시간 10시간에서 인 제거율은 87.6~93.4%를 보였고, 체류시간 12시간에서 인 제거율은 89.6~94.6%를 보였다. 호기조에서 체류시간은 철 전극 반응인 전해반응을 통한 응집시간을 갖게 해줌으로써 인 제거에 영향을 많이 미치는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 체류시간이 12시간에서 더 높은 인 제거율을 보인 것으로 나타났다. 반응시간 결정은 유입수의 인 농도와 응집시간을 고려하여 정하는 것이 바람직하다고 사료되며, 또한 체류시간을 길게 잡으면 전체공정의 체류시간이 길어지는 단점이 있으나 체류시간을 10~12시간 정도를 유지한다면 인 제거율이 높을 것으로 사료된다.

Figure 11. Phosphorus removal rate according to retention time.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.3 MLSS 농도에 따른 인 제거율

무한궤도형 Fe 전극 전기분해장치를 반응조에 전극판 깊이는 920mm, 전극판 개수는 2개, 전극판 간격은 740mm로 고정하였고, 폭기조 MLSS 농도를 2,500ppm, 3,000ppm, 3,500ppm으로 농도를 달리 운전하여 인 제거율을 조사한 결과는 Figure 12와 같다.

MLSS 농도가 2,500ppm에서 인 제거율은 88.7~94.5%, 3,000ppm에서 인 제거율은 88.6~95.4%, 3,500ppm에서 인 제거율은 87.6~94.7%를 보였다. 호기조 미생물 농도에 따른 인 제거율은 미생물의 농도가 높으면 다소 높은 인 제거율을 보였으나 그 차이는 별로 없는 것으로 조사되었다. 그리고 MLVSS 농도는 1,800~2,200 ppm으로 비율은 0.58~0.64를 보인 것으로 조사되었다. 따라서 활성슬러지의 미생물 농도는 일반적인 설계기준에 준해서 설치해도 될 것으로 사료된다.

Figure 12. Phosphorus removal rate according to MLSS concentration.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.4 SRT에 따른 인 제거율

무한궤도형 Fe 전극 전기분해장치를 반응조에 전극판 깊이는 920mm, 전극판 개수는 2개, 전극판 간격은 740mm로 고정하였고, SRT를 5일, 8일, 10일로 하여 운전하면서 인 제거율을 조사한 결과는 Figure 13과 같다.

SRT 5일에서 인 제거율은 82.9~90.3%, 8일에서 83.1~95.2%를 나타내었으며, 10일에서 88.5~95.6%의 제거율을 보인 것으로 나타났다. 호기조의 고형물 체류시간이 길수록 인 제거율이 높은 것으로 나타났으나 체류시간이 길어지면 호기조의 미생물 농도가 높아지고 그에 따른 폭기량이 증가하는 등 운전비용이 상승할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 고형물 체류시간을 8~10일 정도를 해서 운전하면 충분한 인 제거가 가능한 것으로 판단된다.

Figure 13. Phosphorus removal rate according to Sludge Retention Time.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.5 전해질(NaCl) 주입에 따른 인 제거율

무한궤도형 Fe 전극 전기분해장치를 반응조에 전극판 깊이는 920mm, 전극판 개수는 2개, 전극판 간격은 740mm로 고정하여 운전하였다. 반응조에서 전해질인 NaCl을 0%, 0.01%, 0.05%농도로 주입하여 인 제거율을 조사한 결과는 Figure 14와 같다.

전해질을 주입하지 않은 경우 인 제거율은 87.2~93.5%, 전해질농도가 0.01%인 경우 90.5~94.8%로 나타났으며, 전해질 농도가 0.05%인 경우 91.8~97.3%의 제거율을 보였다. 전해질을 주입하는 경우가 주입하지 않은 경우에 비해서 인 제거율이 높아짐을 알 수 있었으며, 전해질을 주입하는 경우 전기전도도가 높아지고 반응활성도가 증가하여 인 제거율이 높아진 것으로 사료되며, 전해질이 부족한 원수에 전해질을 주입하여 처리하는 경우도 인 제거 시간이 단축되는 것으로 보고되고 있다.

Figure 14. Phosphorus removal rate according to Nacl concentration.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.6 철 전극의 고정식과 무한궤도형에 따른 인 제거율

무한궤도형 Fe 전극 전기분해장치를 반응조에 전극판 깊이는 920mm, 전극판 개수는 2개, 전극판 간격은 740mm로 고정하여 운전하였다. 본 연구에서는 철 전극을 설치하지 않은 경우와 고정식 철 전극과 무한궤도형 철 전극을 설치하여 운전한 경우 인 제거율을 조사한 결과는 Figure 15와 같다.

철 전극을 사용하지 않은 공정에서 인 제거율은 38.7~50.1%, 고정식 철 전극을 사용한 경우 인 제거율은 86.7~92.6%를 보였고, 무한궤도형 철 전극을 사용한 경우의 인 제거율은 90.5~96.2%로 나타났다. 철 전극을 사용하지 않은 경우는 매우 낮은 인 제거율을 보인 반면 고정식 철 전극과 무한궤도형 철 전극을 사용한 경우 매우 높은 인 제거율을 보였다. 또한 고정식 보다는 이동식 전극을 통하여 부착물을 제거하는 무한궤도형 철 전극에서 더 높은 인 제거율을 보인 것으로 나타났다. 따라서 철 전극을 사용했을 때 무한궤도형 철 전극을 사용하면 안정적인 인 제거가 가능할 것으로 사료된다.

Figure 15. Phosphorus removal rate according to Fe electrode.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.7 분뇨·가축분뇨·하수 연계처리에 따른 인 제거율

D하수처리장은 분뇨와 가축분뇨를 전처리와 1단계 생물학적 처리 후 방류수를 하수처리장 유입수에 혼합 주입하여 산화구 공법을 적용하여 처리를 하고 있다. pilot plant를 D처리장에 설치하여 운전하였으며, 무한궤도형 Fe 전극 전기분해장치를 설치· 운전하여, 분뇨·가축분뇨 연계처리에서 인 제거율은 Figure 16과 같다. 연계처리에서 인의 유입수의 농도는 18.63~38.51 ㎎/ℓ, 유출수의 농도는 0.10~0.75 ㎎/ℓ로 제거율은 96.0~99.6%로 매우 높게 나타났다. 일반적인 하수처리에서 주로 적용을 하였지만 분뇨+가축분뇨+하수의 연계처리에서도 인제거가 가능한 것으로 연구되었다. 따라서 축산 관련 시설에 적용할 경우 높은 인 제거가 가능할 것으로 사료된다. 기존 많은 연구에서 고정식 철 전극을 이용하여 인 제거가 가능하다고 보고한 바 무한궤도형 철 전극을 사용할 시 더 높은 제거율을 보인 것으로 사료된다.

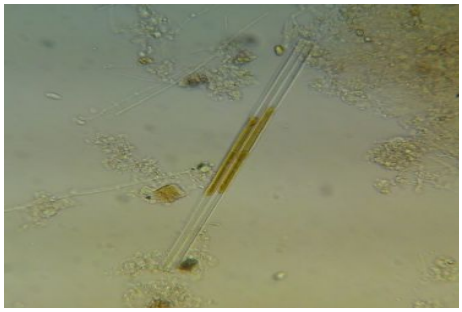
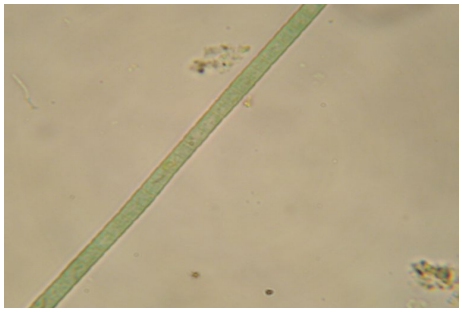
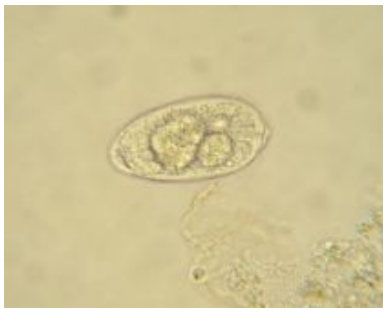
Figure 16. Phosphorus removal rate of combined treatment with night soil and livestock wastewater in sewage treatment process.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4.8 철 전극 반응조 내 미생물 분포

철 전극 전해반응조 내에는 어떠한 미생물이 우점종을 차지하는가를 조사하였으며, 전자현미경을 이용하여 관찰한 결과 계절별로 하수에서 나타날 수 있는 동·식물성 플랑크톤으로 Synedra ulna, Cocconeis sp, Lyngbya contorta, Synedra ulna(Diatomaceae), Cothurnia oblonga, Protozoa, Litonotus sp, Brachionus plicatilis, Melosira varians(Melosiraceae), Vorticella sp, Navicula parasubtilissima, Chaetonotus scutatus 등이 주로 관찰되었다.

	
Synedra ulna(Diatomaceae)	Cocconeis sp
Lyngbya contorta	Synedra ulna(Diatomaceae)
	
Cothurnia oblonga	Protozoa

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

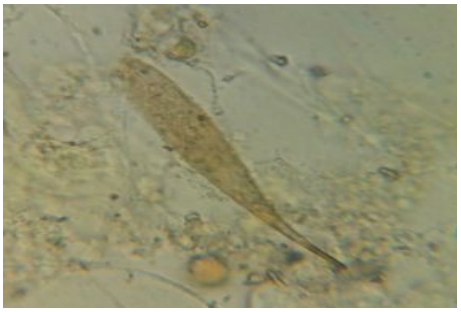
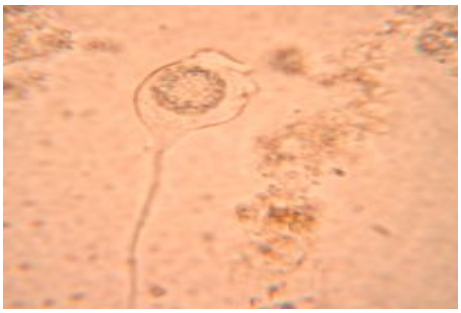
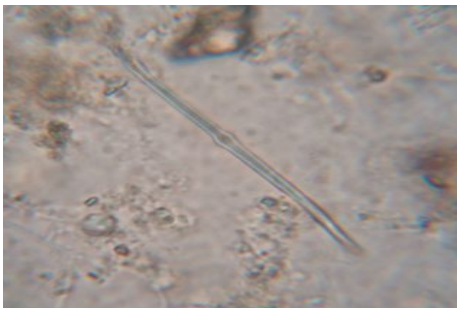
	
Litonotus sp	Brachionus plicatilis
	
Melosira varians(Melosiraceae)	Vorticella sp
	
Navicula parasubtilissima	Chaetonotus scutatus

Figure 17. Microbe species observed at electric activity sludge reactor

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Ⅴ. 결론

본 연구는 철(Fe) 전극을 이용한 전기분해 장치들의 문제점을 보완하여 고도의 T-P 제거 효율을 얻기 위해 무한궤도형 철(Fe) 전극 전기분해장치를 개발하였다. 이 장치를 이용하여 T-P 방류수 수질기준인 0.2 ㎎/ℓ를 만족시킴과 동시에 최적의 T-P 제거 효율을 얻을 수 있는 인자별 조건과 하수처리 방안을 제시하고자 하였다. 연구결과는 아래와 같다.

1. 철 전기분해 공정에서 각 반응조별 pH 변화는 중성 부근으로 크지 않게 나타났고, DO농도는 반응조와 유출수에서 높은 것으로 조사되었으며, 반응조별 MLSS 농도 변화는 크지 않은 것으로 조사되었다.

2. 철 전극 반응조에서 하수 체류시간에 따른 인 제거율은 체류시간이 8시간 보다 12시간인 경우 인 제거율이 높게 나타났는데 이는 철 전극의 응집반응 시간이 길어질수록 인 응집반응이 더 많이 이루어진 것으로 사료된다. 철 전극 반응조 내의 MLSS 농도를 각각 2500ppm, 3000ppm, 3500ppm으로 변화를 주어 실험한 결과 인 제거율의 차이는 미미한 것으로 조사되었다.

3. 철 전극 반응조 내 SRT(sluge Retention Time)에 따른 인 제거율은 SRT가 길수록 인 제거율이 높아졌으며, SRT를 8~10일 범위에서 운전한 결과 충분한 인 제거율을 보인 것으로 나타났다. 반응조에 전해질인 NaCl를 0.05% 농도로 주입한 결과 인 제거율이 90.5~94.8%로 높게 나타났으며, 인 제거율 향상에 기여한다는 기존 연구와 같은 결과를 얻었다.

4. 고정식 철 전극 전기분해장치와 무한궤도형 철 전극 전기분해장치를 비교실험 한 결과 두 분해장치 모두 철 전극을 사용하지 않았을 경우에는 매우 낮은 인 제거율을 보였다. 그러나 고정식 철 전극 전기분해장치를 사용한 경우 인 제거율은 86.7~92.6%였으며, 무한궤도형 철 전극 전기분해장치를 사용한 경우 90.5~96.2%로 고정식 철 전극 전기분해장치 보다 높은 인 제거율을 보인 것으로 조사되었다. 현재, 무한궤도형 철 전극 전기분해장치는 하수처리 시 높은 인 제거율을 보이는 것으로 알려져 있으며 본 연구실험을 통해 분뇨 · 가축분뇨 · 하수 연계처리에서도 동일하게 높은 인 제거율을 보였다. 따라서 가축분뇨 처리 시에도 적용 가능할 것으로 사료된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

REFERENCES

1. 정경훈, 최형일, 정오진, "알루미늄의 전기분해를 이용한 오수 중의 인 제거", 한국환경위생학회지, 25(3), pp.70～76(1999)
2. 정경훈, 최형일, 정오진, 최칠남, 정재경, "알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거", 한국환경과학회지, 9(1), pp.95~99(2000).
3. 년인년즁, 윤용수, "원통형 Al 전극을 채택한 회분식 전기분해 반응기에서의 인 제거 특성", 한국폐기물학회지, 26(7), pp.618~625(2009)
4. 황규대, 김민호, 조철휘, "철의 전기분해를 이용한 활성슬러지 공정에서 돈사 폐수의 인 제거 및 질산화", 대한환경공학회지, 19(10), pp.1333~1344(1997)
5. 정경훈, 최형일, 정오진, 김용현, "알루미늄판 부식을 이용한 합성폐수 중의 인 제거", 한국물환경학회지, 19(1). pp.43~50(2003)
6. 윤호현, 송영일, 이성기, "폐굴껍질 반응조를 추가한 A_2O 공정에서 하수의 인과 유기물 제거에 관한 연구", 한국수처리학회지, 21(1), pp.45~54(2013)
7. 조일형, 조경덕, 안상우, 장순웅, 김영규, "철 석출장치에 의한 폐수 중의 인 제거 특성", 한국환경보건학회지, 32(1), pp.89~95(2006)
8. 이홍하, 윤용수, "원통형 Fe전극을 이용한 전기분해에 의한 하수중의 인 제거 특성", 한국폐기물자원순환학회지, 28(1), PP.32~42(2011)
9. 황규대, 김도연, "철 전기분해가 결합된 무산소·호기공정을 이용한 고농도 양돈폐수 처리에서 침지형 분리막의 여과특성", 대한환경공학회지, 24(3), pp.499~508(2002)
10. 이호식, 송대현, 전태성, "철 전기분해 장치를 이용한 SBR공정에서 인 제거에 관한 연구", 한국수처리학회지, 19(3), pp.45~52(2011)
11. 송영일, 진성기, 김현중, 이성기, "전기분해장치와 메디아가 부착된 연속회분식 반응기를 이용한 저농도 폐수의 질소인 제거", 한국수처리학회지, 11(4), pp.21~31(2003)
11. 길대수, 이병현, 이제근, "전기분해에 의한 고농도 유기물질 제거 특성", 대한환경공학회지, 22(2), pp.251～264(2000)
12. 김정현, "하수처리장의 인 제거 효율 향상을 위한 응집 공정 연구", 경희대학교 석사학위 논문(2011)
13. 양연호, 이태홍, 최봉철, 김경수, 임봉수, "폐굴껍질 담체를 이용한 하수고도처리 공정 성능평가", 대한상하수도학회 춘계발표회, pp.88~91(2005)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

14. 박종부, "응집제의 첨가에 따른 Membrane bioreactor의 고도처리 효율 연구", 한국물환경학회, 27(3), pp.322~328(2011)
15. 한승우, 강임석, "응집공정을 이용한 하수처리수 중의 인 제거 Mechanism", 대한환경공학회지, 32(8), pp.774~779(2010)
16. 최정수, 주현종, "생물학적 처리공정 내 Alum 주입에 따른 인 처리 효율과 미생물 활성도 변화에 관한 연구", 한국물환경학회, 27(2), pp.188~193(2011)
17. 진용철, 최양훈, 권지향, "Al계 고분자응집제 PACl 및 Alum 특성이 정밀여과막 투과유속 및 막오염에 미치는 영향", 한국물환경학회, pp.85~86(2010)
18. 김은호, 김석택, 김일배, 김형석, "Bohart-Adams 식을 이용한 폐굴껍질 충진탑의 설계", 한국환경공학회, 18(3), pp.209~214(1999)
19. 정오진, 최형일, 정경훈, "폐굴껍질에 의한 합성폐수 중의 인 제거", 한국환경위생학회, 26(3), pp.43~49(2000)
20. 임채현, 김희택, 나현준, 이성택, 장윤석, "석회석과 농업용 유기물원을 이용한 산성 광산폐수 내 중금속 처리 및 특성에 관한 연구", 한국환경공학회, 14(8), pp.883~888(1997)
21. 박진식 장성호 문추연 성낙창 김수생, "굴 껍질에 의한 산성폐수 중화능에 관한 연구", 硏究報告, 18(2), pp.111~118(1995)
22. 정경훈, 최형일, 정오진, 최칠남, 정재경, "알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거", 한국환경과학회지, 9, pp.95~99(2000).
23. 박성현, 정유진, 문종익, 성낙창, 김형석, "폐굴껍질과 Natural Zeolite를 이용한 2단 연속식 칼럼에 의한 하수처리장 방류수의 질소·인 제거", 한국폐기물학회지, 1(1), pp.57~59(2000)

Collection @ chosun