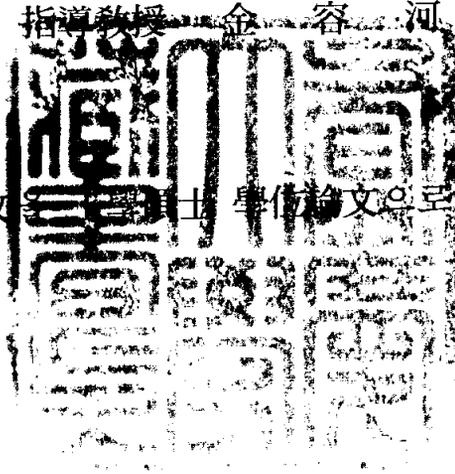


工學碩士 學位論文

염색폐수의 처리에서
전기화학적 조합 시스템의 평가

指導教授 金 容 河

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2004年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

鄭 秀 慶

鄭秀慶의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 12月 日

主 審 工學博士 徐 根 學



委 員 工學博士 任 竣 嫻



委 員 工學博士 金 容 河



Assessment of combined systems in the electrochemical treatment of dye wastewater

Su Kyong Jung

Department of Chemical Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Dye wastewater is known to contain strong color, the heavy change of polymers, highly fluctuating pH, high temperature and COD. Because of those characteristics, it has been a difficult task to maintain the optimum condition of the wastewater treatment. Many attempts have been made to treat dye wastewater using chemical coagulation, filtration, electrochemical and biological treatments separately or together. In this study, combined electrochemical system which added electrolysis(EL) to the existing system of electrocoagulation(EC) and magnetic separation(MS) was proposed to overcome many problems awaiting solution of the existing processes. EC is based on the fact that metal ions dissolved from anode are combined with dissolved organics or colloidal particles and then form metal hydroxide flocs. The flocs are composed mainly of ferrihydrite($\text{Fe}_x(\text{OH})_y$) and magnetite(Fe_3O_4) which were magnetized. MS is used to remove magnetized flocs from the electrocoagulated water. To facilitate the adequate operation of this system, it was considered three operating modes: EC/MS, EC/MS/EL

and EL. EC/MS has been conducted on removal efficiency of color(97%), turbidity(99.6%) and suspended solids(99.9%). But COD removal efficiency was relatively low and only 83% at most. So EL was added to overcome the limitation of the established system(EC/MS). EL was effective in the additional removal of pollutants dissolved in wastewater because of conducting a direct anodic oxidation and indirect oxidation repeatedly. In EL, COD and color removal efficiencies were improved with increasing current density and concentration of NaCl used as supporting electrolyte. In a combined system(EC/MS/EL), maximum COD and color removal efficiency were 96.8% and 99.8%, respectively. They were much higher than COD(Max. 35.3%) and color(Max. 50.3%) removal efficiency in only EL. It can be concluded that the combined electrochemical system of EC/MS/EL is great for treating pollutants in the dye wastewater and may be applicable for a practical process in the future.

목차

1. 서론	1
2. 이론적 고찰	5
2-1. 전기화학적 방법	5
2-1-1. 전기응집	11
2-1-2. 전기분해	16
2-2. 자성분리	23
3. 실험 장치 및 방법	27
3-1. 실험장치	27
3-1-1. 전기응집 장치	27
3-1-2. 자성분리 장치	27
3-1-3. 전기분해 장치	30
3-2. 시료 및 물성	32
3-3. 실험방법	35
3-3-1. 전기응집	35
3-3-2. 전기분해	35
3-3-3. 자성분리	35
3-3-4. 분석방법	39
4. 결과 및 고찰	41
4-1. 전기응집 플럭의 특성	41
4-2. 부유 고형물과 탁도의 제거	44

4-3. COD의 제거	49
4-3-1. 전기응집, 자성분리와 전기분해의 조합 및 전기분해만의 경우	49
4-3-2. 전기응집과 자성분리 조합의 경우	57
4-3-3. 전기분해의 추가적 효과	60
4-4. 색도의 제거	64
4-5. 염소 이온 제거	69
4-6. pH의 변화	71
4-7. 전기 전도도의 변화	73
4-8. 전력 소모량	75
5. 결론	81
참고문헌	84
Appendix A. 연구 목록	I

List of tables

Table 1. Combined process in the wastewater treatment	3
Table 2. Electrochemical reactions	22
Table 3. Characteristics of synthetic dye wastewater sample	33
Table 4. Analytical method and instruments	40

List of figures and photos

Fig. 1. Principles of magnetic separation	25
Fig. 2. Schematic diagram of the electrocoagulation process	28
Fig. 3. Schematic diagram of the magnetic separation process	29
Fig. 4. Schematic diagram of the electrolysis process	31
Fig. 5. CI number and chemical structure of reactive and dispersive dyes	34
Fig. 6. Block diagram of a combined system.	37
Fig. 7. Schematic diagram of continuous process	38
Fig. 8. Effect of linear velocity in EC/MS on SS removal efficiency in the treated water	45
Fig. 9. Effect of linear velocity in EC/MS on turbidity removal efficiency	46
Fig. 10. Effect of current density and linear velocity in EC on the concentration of SS in the electrocoagulated water	47
Fig. 11. Effect of current density and linear velocity in EC on turbidity in the electrocoagulated water	48
Fig. 12. Effect of current density and electrolysis time in EL on cumulative COD removal efficiency	50
Fig. 13. Effect of NaCl concentrations in EL on COD removal efficiency	51
Fig. 14. Effect of initial wastewater pH on COD removal efficiency	53
Fig. 15. Effect of initial wastewater temperature on COD removal efficiency	54

Fig. 16. Effect of electrolysis time in EL on COD removal efficiency at different dye species	56
Fig. 17. Effect of current density and linear velocity in EC on COD removal efficiency	58
Fig. 18. Effect of current density and linear velocity in EC on residual COD in the treated water	59
Fig. 19. Relationship between concentration of SS and residual COD and between concentration of SS and turbidity in the treated water according to the treatment procedure	61
Fig. 20. Comparison of difference in COD removal efficiency according to the treatment procedure	62
Fig. 21. Effect of electrolysis time in EL on color removal efficiency of combined system at different current densities and NaCl concentration	65
Fig. 22. Effect of electrolysis time in EL on color removal efficiency at different current densities and NaCl concentration	66
Fig. 23. Effect of electrolysis time and dye species on color removal efficiency	68
Fig. 24. Effect of NaCl concentration in EL on Cl ⁻ removal efficiency in the treated water	70
Fig. 25. Effect of NaCl concentration on pH	72
Fig. 26. Effect of NaCl concentration on electric conductivity	74
Fig. 27. Effect of current density and linear velocity in EC on specific energy consumption	76
Fig. 28. Effect of current density and NaCl concentration in EL on	

specific energy consumption	77
Fig. 29. Effect of specific energy consumption on the weight amount of Fe dissolved from anode per reduced COD	79
Photo 1. Conditions by treatment step in EC/MS/EL	42
Photo 2. SEM analysis of electrocoagulated flocs formed in EC	43

1. 서론

현재 우리나라에서 발생하는 하·폐수발생량의 배출원별 비중을 보면 생활하수가 68%, 산업폐수 32%로 생활하수가 차지하는 비중은 크나 산업폐수가 부유 고형물과 탁도 등이 훨씬 높다. 특히 산업폐수 중 17%를 차지하고 있는 염색폐수는 각 공정별로 다양한 종류의 오염 물질을 포함하고 있다[1]. 이와 같이 발생된 폐수는 염색가공기술의 발달로 각종 염료, 호제, 계면활성제를 비롯한 다양한 조제 등 오염물질의 대부분이 난분해성 물질이며, 색을 띠고 있어 가시적, 심리적으로 큰 영향을 주고 있다. 더욱이 단위 염색물당의 용수사용비가 적은 욕비에서 염색가공하는 추세이므로 난분해성 물질이 다량 배출되면서 BOD, COD 농도가 높으며 폐수의 수질은 더욱 악화되고 있다. 염색폐수는 일반적으로 응집침전, 부상분리법 등으로 전처리한 후 활성오니법으로 처리하고 있으나, 이들 처리공정으로는 폐수 속에 포함되어 있는 다양한 화학적 구조의 색소 성분 및 유해물질을 완벽하게 제거하는 것이 불가능하다. 또한 화학적 처리를 병행한 생물학적 방법은 긴 체류시간과 넓은 소요 면적, 폐수의 독성 때문에 공급되는 미생물 보조제, pH의 조정, 약품 시설 및 장치의 부식 등으로 시설운영에 많은 어려움이 있을 뿐만 아니라 BOD를 제외한 COD와 색도의 경우에는 낮은 처리효율을 보이고 있다.

최근에는 보다 우수하며 경제적인 처리공정의 개발이 절실히 요구되어지고 있다. 현재 첨단기술이 수처리 분야에 접목되어 전기화학, 전기자기력, 플라즈마, 자외선 등을 이용한 고효율의 첨단 수처리 기술이 연구되고 있다. 그 중 전기화학적 방법(Electrochemical method)은 중금속 폐수나 난분해성 유기화합물을 함유하는 산업폐수의 처리시 오염물질 제거효율이 뛰어나다. 그러나 전기화학적 방법에서 전기응집, 전기분해 등 여러 처리방법이

연구되어지고 있으나 각각 개별 처리하였을 경우 COD 제거율이 20 ~ 75 % 범위 내로 폐수 배출농도 기준에 훨씬 못 미치는 수준이다.

이러한 한계점을 보완하고자 최근 많은 조합공정이 제시되고 있다. Table 1에는 처리방법을 조합한 시스템에서 처리단계의 추가에 따른 총 COD 제거율을 나타내었다. 그 중 염색폐수를 대상으로 한 것으로, 화학응집/전기응집/활성슬러지 처리를 조합한 방법[2], 화학응집/활성슬러지 처리/여과-소독을 조합한 방법[3] 등이 있다. 염색폐수의 Bejankiwar[4]는 담배 제조공정에서 발생하는 폐수를 석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)와 전기분해를 이용하여 처리하였으며, Lin and Kiang[5]은 반도체 공장으로부터 배출되는 폐수내 유기오염물을 air stripping/펜톤 산화/생물학적 방법(SBR)을 조합하여 처리하였다. 그리고 Barrera-Díaz 등[6]은 높은 색도를 지닌 폐수에 전기화학적 방법과 γ -방사선을 이용한 결과 폐수내 색도 제거에 매우 효과적이라고 보고하였다. 그러나 Lin and Chen[7]은 염색폐수에서 펜톤산화/화학응집/이온교환을 조합하여 처리한 결과 COD는 93%, 색도는 100%까지 제거하였으나, 펜톤산화는 철염 사용으로 인하여 슬러지가 과량으로 발생하여 슬러지를 처리해야하는 단점을 가지고 있었다. Kim 등[8]은 전기화학적 산화를 좀 더 효과적으로 하고자 전처리 과정으로 유동층 생물막 공정과 화학응집을 하였다. 그러나 유동층 생물막 공정은 COD와 색도를 제거하기 위한 시간이 최소 2일에서 최대 20일로 처리시간이 길다는 문제점이 있었다. 그리고 대부분의 조합공정에서는 전기응집 및 전기화학적 산화공정의 전처리 과정으로 응집제 및 화학약품을 사용함으로써 고가의 소모성약품비용이 필요하고, 2차 오염이 우려된다는 문제점이 있었다[3-8].

따라서 본 연구에서는 보다 에너지 절약적이며 환경친화적인 전기응집과 자성분리에 전기분해를 추가 조합한 시스템을 적용하여 기존공정의 개선방안을 제시하였다. 염색 폐수를 대상으로 한 실험에서 본 시스템의 적용 가

Table 1. Combined process in the wastewater treatment

(): COD removal efficiency

Researcher	1st step	2nd step	3rd step
Nicolaou & Hadjivassilis (1992)	chemical coagulation (66.7%)	activated sludge treatment (86.7%)	filtration-disinfection (91.1%)
Lin & Peng (1996)	chemical coagulation (43.7%)	electrocoagulation (66%)	activated sludge treatment (85.4%)
Lin & Chen (1997)	electrochemical process (71.9%)	chemical coagulation (72.8%)	ion exchange (95.5%)
Lin & Lin (1998)	electrochemical process (74.1%)	chemical coagulation (81.5%)	ion exchange (94.4%)
Kim et al. (2002)	fluidized biofilm process (68.8%)	chemical coagulation (88.5%)	electrochemical oxidation (95.4%)
Bejankiwar (2002)	electrolysis (61.8%)	lime treatment (81.3%)	
	lime treatment (17.1%)	electrolysis (71.0%)	
Lin & Kiang (2003)	Air stripping (37.5%)	Fenton oxidation (98.8%)	Squencing Batch Reactor(SBR) (99.9%)
Barrera-Díaz et al. (2003)	electrocoagulation (68%)	γ -irradiation (91%)	
	electro-oxidation (78%)	γ -irradiation (91%)	

능성과 응집플럭 및 난분해성 오염물의 제거에 대한 전기응집 및 전기분해 장치의 전류의 세기, 응집장치의 유입 선속도, 전기분해 시간 및 전해질 농도의 변화 등 조업변수의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 전기화학적 방법

전기화학적 방법은 고급 산화법 중 하나로, 장치와 조작이 비교적 간단하며, 높은 제거율과 처리시간이 짧은 운전 특성을 나타내고 있어 응용 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다. 현재 알려진 전기 화학적 방법은 전기응집(Electrocoagulation), 전기부상(Electroflotation), 전기적 산화(Electrooxidation), 표면 흡착(Surface complexation), 정전기적 인력(Electrostatic attraction), 화학적 전환(Chemical modification), 화학적 침전(Chemical precipitation) 등이 있으며, 크게 전기응집과 전기분해로 구분한다[9]. 전기응집은 화학 응집제의 투입 대신 전극에서 용출된 이온이 폐수내 오염물과 응집되어 플러를 형성시킴으로써 약품투입이 거의 없으며, 화학약품으로 인한 2차 오염을 방지할 수 있다. 전기화학적 방법은 1800년 개발된 이래로 여러 곳에 적용되어 왔다. 그 중 가용성 전극인 Fe와 Al극을 이용한 전기응집은 주로 염색폐수 처리에 많이 적용되었다. Kim and Oh[10]는 전기응집을 이용한 염색폐수의 처리에서 색도는 90% 이상 제거되어 염색폐수의 색도 제거에 전기응집이 효과적이라고 보고하였다. Kim 등[11]은 분산 염료와 반응성 염료를 사용하여 인위적으로 제조한 염색폐수와 실험폐수를 대상으로 Al과 Fe 극을 이용하여 전기응집을 한 결과 COD(최대 87%)와 색도 제거율(최대 99.8%)이 높게 나타났다. 그 외 Kobya 등[12] 또한 염색폐수를 대상으로 Fe와 Al극을 이용하였으며, Al극은 Fe극에 비해 용출되는 양은 많으나 COD와 색도 제거율면에서는 Fe극과 거의 비슷하였다. Can 등[13]은 Al극으로 전기응집을 하였으며, 폐수의 초기 pH가 증가할수록, 전도도가 증가할수록, 전류밀도가 감소할수록 염료의 제거율이 감소하는 경향을 나타낸다고

보고하였다. 일반적으로 염색폐수는 독성 및 난분해성 유기물질을 다량으로 함유하고 있어서 기존의 생물학적 처리방법만으로는 처리에 어려움이 많아 펜톤 산화, 오존산화 및 과산화수소와 UV를 이용하는 산화방법 등과 조합하여 처리하는 연구가 많이 수행되어지고 있다[14-18].

염색폐수 이외의 여러 산업폐수의 처리에 대한 전기응집의 연구가 활발히 진행되고 있다. Mameri 등[19]과 Ming 등[20]은 Al극을 사용한 전기응집을 이용하여, 음용수내 불소이온 제거에서 최대 90%까지 제거가 가능하였으며, 온도가 증가할수록 불소이온의 잔류 농도가 증가되었다고 하였다. Huang and Liu[21]와 Shen 등[22]은 반도체 제조공정에서 발생하는 폐수내 불소 제거에 대한 연구에서 pH에 따라 불소가 제거되는 경향을 봤는데 pH 4 이상에서 불소 제거율은 비교적 높았다고 보고하였다. Tsai 등[23]은 유기오염물을 다량 함유하고 있는 쓰레기 침출수내 용존 유기물을 제거하고자 Fe-Cu와 Al-Cu극을 이용하여 전기응집한 결과 COD가 30 ~ 50 % 제거되었으며, TOC는 최대 98.9 %까지 제거되었다고 하였다. 또한 전기응집은 중금속에 대해 높은 제거율을 나타내는 것으로 조사됨에 따라 도금폐수의 처리에 있어서 전기응집은 안정적이고 경제적인 처리법이 될 수 있을 것으로 판단되었다. Jeong[24]은 전기응집을 이용한 도금폐수 중의 중금속 처리에서 최대 99.5 %이상의 높은 제거율을 얻을 수 있었다고 하였다. 그리고 도금폐수 중에 많이 함유되어 있는 CN의 제거율은 87.8%로 처리전의 CN 농도 450 mg/L이 처리후에는 54.6 mg/L이 되었다. 도금폐수 중의 CN은 대체로 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 의 형태로 존재하는데, Dziewinski 등[25]은 구리 음극과 DSA 양극을 사용한 CuCN과 NaCl 혼합용액의 전기분해에서 유입수의 초기 CN 농도 200 mg/L을 처리후에는 0.08 mg/L로 낮추었다. 그리고 Renk[26]는 전기응집장치를 이용하여 폐수 중 Ca^{2+} 이 49 ~ 98 %, Mg^{2+} 가 71 ~ 98 % 제거되었다고 보고하였다.

Chen and Lin[27]은 Al과 Fe극을 이용하여 기계 세척폐수에서 구리 이온과 COD를 각각 99%, 85% 이상 제거하였다. 자동차 부품 제조공정에서 발생하는 세척폐수는 대부분 기름 성분을 함유하고 있어 음이온 콜로이드성 물질은 양이온과 빠른 결합을 일으켜 응집이 일어났었다. Renk[28]는 tar sand와 혈암유(oil shale) 폐수를 전기응집에 의해 처리시 원수의 oil과 grease의 농도 1,100 mg/L는 처리 후 10 mg/L 이하로 되어 90 % 이상이 제거된다고 보고하였다.

전기응집 후 생성되는 응집플록은 부상, 침전, 여과 등의 방법으로 처리되고 있으나 부상을 통한 플록 제거에는 무겁거나 비교적 큰 플록이 중력의 영향이 커짐으로써 가스에 부착하여 부상되지 못하고 침강되며, 침전을 통한 제거는 처리시간이 길어지는 단점이 있다. Tsouris 등[29]은 최근 전기응집 처리에 의하여 형성된 콜로이드성 입자들을 제거하기 위하여 자석을 이용하는 방법을 도입하였다.

Shin[30]은 전기 응집된 플록이 용액내 분산된 일종의 분체로 이들이 자성을 띠게 되면 자석에 당겨진다는 물성을 이용하여, 자성분리를 적용시켰다. 자성분리는 폐수내 부유 고형물의 제거 방법의 하나로 부유 고형물과 자성미분체간의 van der Waals 힘이나 정전기력과 같은 인력에 의해 자성플록을 형성시키고 이를 흐름관의 외벽에 설치한 자석 쪽으로 이동시켜 포집 분리하는 방식으로 폐수 내 부유 고형물을 효율적으로 그리고 간단하게 제거하는 방식이다.

기존의 전기응집과 자성분리만 하였을 경우 부유물과 각종 중금속 및 색도 제거는 잘되나, 폐수내 난분해성 물질 및 COD 원인물질을 완전히 제거하기는 어려운 상태이다. 이러한 한계점을 극복하고자 본 연구에서는 전기분해(전기산화)를 추가하여 COD 제거율을 향상시키고자 하였다. 전기분해는 전극표면에서 전자를 이용해 오염물질을 직접 파괴시킬 뿐만 아니라 전

해질 또는 산화제를 투입하여 반응과정에서 생성된 2차 산화제가 미세한 오염물까지 산화시키므로 난분해성 물질 제거에 매우 효과적이다[31].

전기응집 뿐만 아니라 전기분해 및 전기산화 또한 20세기 초에 개발된 이후 양극과 음극의 기하학적인 모양을 달리하면서 많은 발전을 거듭하였다. 전기화학적 처리의 연구자들에 의해서 가장 널리 사용되고 있는 전극의 형태는 판형(plate type)[23,32]과 봉형(rod type)[33-34] 등이며, 전극의 재질은 불용성 전극으로서 DSA(Ti/RuO₂-IrO₂)[33,35], Ti/Pt[31,36-38,41,46], 백금(Pt)[34,39-40], Ti/PbO₂[42-43,47], Ti/SnO₂[44], Ti/RuO₂[45,48] 및 graphite[49-50] 등이 주로 사용되었다. Chiang 등[43]은 Ti/PbO₂ 양극을 사용하여 전해질의 종류와 농도 및 전류밀도 등을 변화시켜 가면서 난분해성 유기물을 처리하여 COD 92%, 색도 98.5%를 제거하였고, Awad and Abuzaid[50]는 graphite극을 이용해 페놀을 분해하여 최대 50%까지 제거하였으며, 페놀의 유기탄소를 대상으로 전기화학적 산화반응에 대해 연구하였다. Chou 등[33]은 고농도의 Hexamine을 함유한 폐수를 대상으로 RuO₂와 IrO₂가 전착된 티타늄을 양극으로 사용하여 COD를 94%까지 제거하였고, Lidia 등[51]은 피혁폐수를 대상으로 Ti/Pt와 Ti/Pt/Ir 전극을 사용하여 NH₄⁺ 98.6%, COD 64.5%를 제거하였으며, Sibel 등[40]은 백금 전극을 사용하여 LAS(linearalkylbenzenc sulfonate) 50%를 제거하였다. 이와 같이 전극은 전기 촉매로서 중요한 역할을 하고, 폐수의 종류 및 오염물질의 종류에 따라서 전기화학적 처리의 특성이 다양하게 나타남에 따라 최대의 오염물질 제거율과 경제성을 얻기 위해서는 각 폐수의 특성에 알맞은 적합한 전기화학적 처리장치의 형태와 전극의 재질을 선정하는 것은 중요하다. 그리고 전기화학적 처리 과정에서는 구리, 아연 등의 양이온 중금속과 칼슘, 마그네슘 등의 양이온 무기물 등이 음극에 부착되고, 이들은 큰 저항으로 작용하여 전기화학적 처리에 부정적 영향을 유발함에 따라 이들을 제거

할 수 있는 방법의 개발이 요구되고 있다.

Canizares 등[52]은 페놀 폐수의 전기화학적 산화처리에서 전류의 세기에 대한 영향을 연구하면서 전기화학적 반응의 세가지 반응경로는 직접산화(direct oxidation), 화학적 전환(chemical oxidation), 중합(polymerization)이라고 보고하였다. 여기에서 직접산화는 15%, 간접산화는 48 ~ 84 % 그리고 중합반응에 의해 분해되는 비율은 전류의 세기가 증가할수록 증가한다고 하였다.

최근에는 중간생성물에 의한 간접산화 반응에 대해 관심이 증대되고 있으며 전해질에 대한 연구가 활발한데, 그중 염소이온이 존재하는 폐수 속에서 염소이온의 Cl_2 및 $HOCl/OCl^-$ 로의 생성과 이들에 의한 간접산화효과 및 OH^- 의 첨가에 의한 산화효과에 대한 연구에 관심이 집중되고 있다[49]. Czarnetzki and Janssen[35]은 양극에서 차아염소산 이온(hypochlorite, OCl^-)의 생성은 염소이온의 물질전달에 의존한다는 것을 밝히고 직접적인 상관관계를 나타내었다. Chiang 등[43]은 전극 종류뿐만 아니라 전류밀도, 염소의 농도, pH 및 전극의 간격을 포함한 5개의 운전인자에 대하여 차아염소산이온의 생성에 양극의 재질과 전류밀도 및 염소의 농도는 통계적으로 밀접한 상관관계가 있다고 보고하였다. Chen 등[32]은 세라믹 양극을 사용하여 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)을 전기화학적으로 산화시키면 CO_2 , CO , Cl^- 및 ClO_3^- 로 전환된다고 하였으며 전기화학적으로 분해된 부산물들에 대해서도 관심을 보였다. Israilides 등[36]과 Vlyssides and Israilides [37]는 염소가 다량 함유되어 있으며 색도가 매우 높은 염색폐수 처리에 대해 연구하였다.

전기화학적 처리에 있어서 전극 재질의 전기화학적 특성에 대한 연구가 많이 이루어지고 있는데[53], 가용성 재질인 철 전극을 양극으로 사용하여 Fe^{2+} 를 용출시키거나 또는 외부에서 Fe^{2+} 를 주입하고 불용성 양극을 사용하

여 전기화학적으로 H_2O_2 를 발생시키거나 또는 외부에 H_2O_2 를 주입하여 이들의 전기화학적 반응에 의한 전기-펜톤 산화효과의 응용에도 관심을 기울이고 있다[33,39,43].

전기화학적 처리공정은 많은 선행 연구자들을 통하여 쓰레기 침출수, 중금속 폐수, 불소함유 폐수, EDTA와 같은 난분해성 유기 오염물을 포함한 폐수, 복합방향족 유기 오염물을 포함한 폐수, 피혁폐수, 염색폐수 등 여러 산업폐수의 처리에 있어 오염물질의 제거능력이 뛰어나다고 보고하고 있으나, 실폐수의 현장적용에서 성공적인 사례의 보고는 그리 많지 않은 편이다 [54-57].

2-1-1. 전기응집

전기응집은 최근 폐수의 배출기준 강화와 환경보존에 대한 관심의 증가로 인해 주목받고 있으며, 그 적용분야도 다양해지고 있는 추세이다[58].

일반적인 화학응집과 전기응집을 비교하면, 우선 화학응집(Chemical coagulation)은 화학 응집제를 이용하여 콜로이드 부유 입자와 반대전하를 띠는 이온의 상호 충돌에 의해 표면 전하를 중화시켜 덩어리로 만들어 침전시키는 것이다.

이에 반해 전기응집(Electrocoagulation)은 폐수내에 전류를 부과하여 부유 입자, 에멀전화된 입자, 불용성 입자들을 불안정시키는 방법이다. 전기화학적 반응에 의해 양극의 용해성 전극이 산화되어 금속의 양이온이 생성되며, 전기장과 농도 구배에 의해서 대류·확산되어 용존 유기물 또는 콜로이드성 입자들과 전기적으로 결합하여 중성화되어 응집·침전되는 원리를 지니고 있다[59]. 응집반응의 메커니즘은 전기적 충돌에 의해 안정화되어 있는 콜로이드 입자의 표면전하를 감소시킨 후 van der Waals 힘과 같은 인력으로 당겨 서로 뭉치게 하는 것이다. 이와 같은 전하의 감소는 반대전하를 지닌 전해질의 존재 하에 전기적 이중층의 반발력이 감소하여 일어나는 것이다. 전기응집의 장점과 단점을 정리하면 아래와 같다[60].

장점은

- ① 장치가 간단하고, 운전 중 발생하는 대부분의 문제점들을 손쉽게 다룰 수 있도록 조작이 쉽다.
- ② 전기응집 과정을 통해 처리된 폐수는 깨끗하고 무색·무취이다.
- ③ 슬러지는 주로 금속 수산화물로 구성되어 있기 때문에 쉽게 침전되고 탈수가 용이하며, 무엇보다도 슬러지 발생량이 적다.

- ④ 전기응집으로 형성된 플록은 화학응집 플록과 유사하나 전기응집 플록이 더 크고, 물의 함량이 적다. 또한 산성에 강하며 안정하다.
- ⑤ 전기응집 후 처리수는 화학응집 처리수에 비해 TDS(total dissolved solid) 함량이 적기 때문에, 재사용을 위한 처리비용이 적게 든다.
- ⑥ 화학약품을 사용하지 않기 때문에 과잉 화학약품을 중화시킬 필요가 없으며, 2차 처리를 하지 않아도 된다.
- ⑦ 전기장에서는 매우 작은 콜로이드 입자의 움직임이 통제되기 때문에 응집물로 쉽게 형성되고, 그에 따라 제거가 용이해진다.
- ⑧ 음극에서 발생하는 수소 기포에 의해 오염물질이 위로 부상되어 쉽게 농축시켜 제거할 수 있다.
- ⑨ 전기응집 과정은 전기적으로 통제가 가능하므로, 다른 유지 장치가 필요 없다.

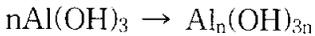
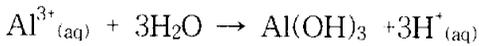
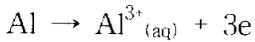
단점은

- ① 용해성 전극이 산화되어 폐수에 용출되기 때문에 처리수내 Al 또는 Fe 이온 농도가 증가할 수 있고, 일정주기로 전극을 교체해야 한다.
- ② 전극 표면에 불용성 수산화물이 부착되어 전기응집 반응을 방해하므로 주기적으로 전극을 세척해야 한다.
- ③ 전기응집 반응을 위해서는 충분한 전도도가 필요하다.
- ④ 초기 시설 투자비가 높다.

전기응집 반응은 폐수의 화학적 성질인 전기 전도도, pH, 입자크기, 화학 성분 농도의 영향을 받으며 주로 전도도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 전기응집에는 주로 Al 혹은 Fe 등의 가용성 전극을 양극으로 사용하며[18], 이들 전극에서 일어나는 반응을 정리해 보면 다음과 같다[60].

▶ Aluminum 전극

Al 전극에서 나온 용해질은 낮은 pH 영역에서 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 와 같은 양이온 단분자를 형성하고, 이것은 적당한 pH에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 바뀐 후, $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 인 복합체로 변하게 된다.

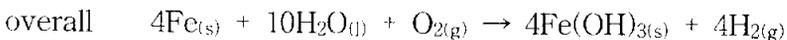
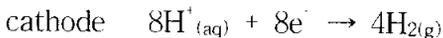
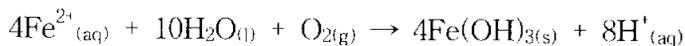
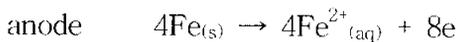


그러나 pH에 따라 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 등 다른 화합물이 생성되기도 한다. 이런 양극 복합체는 오염물질과 중화되어 흡착하거나 침전되는 동안 오염물질을 포집하여 제거하게 된다.

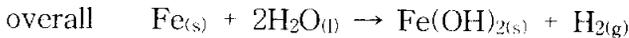
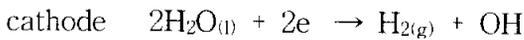
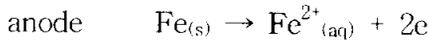
▶ Iron 전극

전기응집 과정 중 양극에서 발생하는 Fe 산화는 Fe 수산화물인 $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ($n = 2, 3$)을 생성한다. $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 의 생성과정은 두 가지 반응경로를 지니고 있으며 다음과 같다.

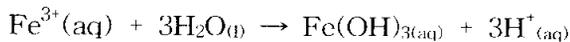
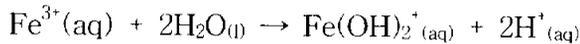
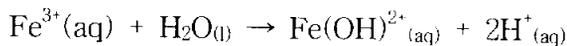
Mechanism 1.



Mechanism 2.



$\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ 은 폐수 속에서 아교성 부유 고형물처럼 생성되며, 폐수내의 오염물질을 복합체의 형태로 응집하고 정전기적 부착력에 의해 부착시켜 제거한다. 오염물은 복합체 표면에 화학적으로 수산화 이온을 결합하는 리간드로 작용한다. 음극에서 발생한 수소는 전극의 산화환원 반응에 의해 생성되어 용존 유기물 또는 부유 고형물을 부상시킨다. 그러나 Fe^{3+} 이온은 수화될 수 있으며, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 그리고 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 은 산성 조건에서 아래와 같이 나타난다.



그리고 알카리 용액에서는 $\text{Fe}(\text{OH})_6$ 와 $\text{Fe}(\text{OH})_4$ 이온이 나타난다. 전해반응에서 발생된 Fe^{2+} 또는 Al^{3+} 이온은 OH^- 와 반응하여 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 같은 불용성 수산화물 형태로 바뀌게 되고 용액 내에서 오염물을 흡착·침전시킨다. 일반적으로 산소 또는 공기와 접촉하면 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 형태로 산화되는데, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 보다 쉽게 침전되고, 색도 제거 면에서도 효과적이다[61].

전기응집을 통해 형성된 플록은 수소에 의한 부상, 금속 수산화물에 의한 침전 또는 여과의 방법 등으로 제거하는 것이 일반적이다. 부상은 전기응집에서 발생한 수소의 부력을 이용하는 것으로, 전기 응집된 플록이 수소에 부착되어 수면으로 올라가는 것이다. 하지만, 무겁거나 비교적 큰 플록은 수소의 부력보다는 플록 중력의 영향이 커짐으로써 가라앉는 문제점을 지니고 있다. 침전을 통한 제거는 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 같은 금속 수산화물이 폐수내의 오염물질과 부착되어 큰 덩어리로 만들어져 가라앉게 되는 것으로 처리시간이 오래 걸린다. 여과를 통한 플록의 제거는 필터의 주기적인 세척, 교체 등으로 인해 비용적인 면에서 불리하다. 본 연구에서 적용하는 자성분리는 Fe 전극의 전기응집에서 생성된 플록이 자석에 당겨지는 특성을 이용한 것이다[29-30].

2-1-2. 전기분해

전기화학적 산화 반응에 기초한 전기분해는 일반적으로 불용성 전극 표면에 흡착된 OH^- 와 오염물질 사이의 전자 전달에 의해 분해되는 직접 양극 산화와 전해반응에 의해 생성되어질 수 있는 차아염소산, 오존, 과산화수소 또는 산화된 금속 이온과 같은 강한 산화제에 의해서 분해되는 간접산화에 기초하고 있다[62-63]. 전기분해시 전극반응은 다음의 모두 또는 일부의 단계를 통하여 일어난다[64].

첫째, 벌크 용액으로부터 전극 표면으로 전극 활성입자의 이동(transport)이 일어난다.

둘째, 전극 활성입자는 전극의 표면에 흡착(adsorption)이 된다.

셋째, 전극과 반응물 사이에는 전하 전달(charge transfer)이 일어난다.

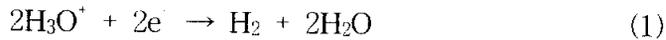
넷째, 반응된 입자는 탈착(desorption)이 되거나 화학적 반응(chemical reaction)에 참여하거나 또는 전착(adatom)이 된다.

다섯째, 생성물은 전극 표면으로부터 벌크 영역으로 물질이동(mass transfer)이 일어난다.

1) 산소전달에 의한 직접분해

전기분해에서 높은 산소과전압(high overpotential oxygen)의 특징을 가지는 양극을 사용할 때 산소전달반응(oxygen transfer reaction)에 의해서 폐수 중의 유기물질들은 이산화탄소와 물로 분해되며, 먼저 양극에 의하여 산소의 방출이 일어난다.

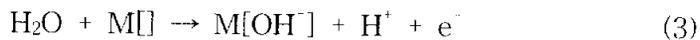
전기분해의 가능한 메커니즘은 아래와 같다. 산이나 알칼리 용액에서 전기분해에 의한 수소 발생은 다르게 진행될 수 있다. 산용액에서 수소의 원료는 수소 가스를 생성하기 위해 음극에서 방전된 수소산이온(H_3O^+)이다.



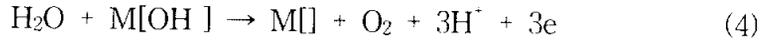
알칼리 용액에서 전자들은 수소와 수산화 이온을 얻기 위해 분리된 물분자들과 결합한다.



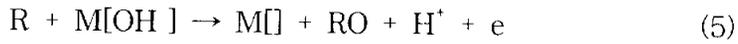
물의 양전하는 $\text{M}[\]$ (전극표면의 활성점)에 흡수되는 수산화이온을 형성하며 발생한다.



반응(3)은 산성용액에서 진행될 수도 있으나 높은 전류밀도에서 일어날 수 있다. 반응(2)가 일어나는 동안 주요한 부반응에서 양극면에 근접하여 산소를 생성하는 것으로 반응(4)와 같다.



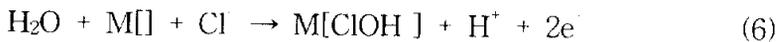
기존의 양극(Ti/Pt, Ti/PbO, Ti/IrO₂ 등)에서 유기물질을 함유한 수용액의 전기화학적 산화는 두가지 단계로 일어난다. 첫 번째 단계에서 반응(3)이 일어나며, 그 다음 단계에서 흡수된 수산화 이온은 유기물질을 산화시킨다.



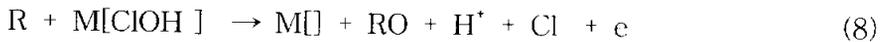
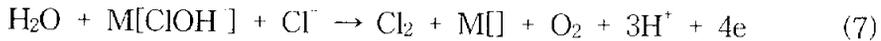
산화된 유기물질은 RO로 나타내며, 연속적으로 생성되는 수산화 이온에 의해 유기물질 또한 계속 생성되므로 물에서 양극의 전하 방출이 일어난다.

2) NaCl에 의한 간접분해

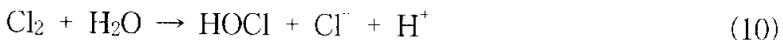
폐수중 전해질이 다량 존재할 때 전기분해가 일어나는 전기화학적 반응은 매우 복잡하다. 양극에서는 염소 기체, 음극에서는 수소 기체가 발생된다. 이들은 벌크 영역에서 2차 생성물을 생성하고, 온도와 pH의 변화에 따라 영향을 받는다. 그리고 염소이온은 양극에서 전하가 방출되는 동시에 양극 표면 M[]의 활성점에 흡수되는 수산화염소 이온이 생성된다.



반응(4)와 (5)에 유사한 반응경로에 아래 생성된 산화유기화합물(RO)은 반응 (8)에서도 유리 염소(Free chloride)와 염소이온과 같이 생성된다.



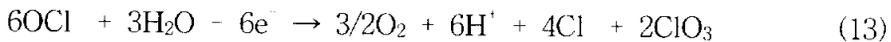
생성된 유리 염소는 다음 반응에 따라 차아염소산 이온(OCl⁻)과 평형상태에 있다.



1차 전기화학반응에서 염소 산소, 차아염소산과 유기산화물(RO)이 생성된다. 위 반응에서 용액내 산화제 농도가 높아지면 또 다른 2차 전기화학반

용이 일어난다. 차아염소산 농도가 높으면 상승된 온도와 난류 상태, 물질 전달 반응들은 다음과 같다.

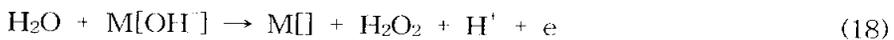
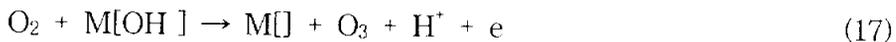
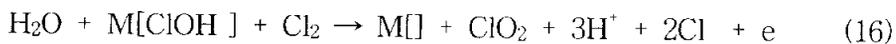
양극에서,



음극에서,



동시에 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2)와 이산화염소(ClO_2)는 소금물에서 양극의 가수분해로부터 생성된 산화제 사이에서 나타난다. 아래와 같이 추측된 전기화학적 반응에 따라 산화제들이 생성된다.



이온성분은 높은 산화력 때문에 수명이 매우 짧으며 다른 산화제(Cl_2 , O_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2)나 유기물질을 산화, 분해시킨다(직접분해). 염소와 산소 및 이들의 이온으로부터 생성된 2차 산화제들은 수명이 매우 길며, 연속적으로 산화반응이 일어나 전극으로부터 멀리까지 확산된다(간접분해). 유기오염물의 직접분해속도는 양극의 촉매, 양극의 활성점에서 유기물질의 확산속도와 전류밀도에 따라 달라진다. 간접분해속도는 2차 산화제의 확산속도, 온

도, pH에 의한다. 2차 산화제가 물 속의 모든 유기물과 이산화탄소를 완전히 전환시킬 수 없으므로 효율적인 오염물 감소는 직접 전기화학적 방법을 기본으로 한다. 그러므로 산성용액에서는 산소, 유리염소와 소량의 오존과 아염소산이 중요한 2차 산화제로 직접분해반응에 의해서 생성된다. 약알칼리 용액에서는 염소-염소이온-차아염소산이온-염소의 순환이 일어나며, 차아염소산이온, 산소, 과산화수소, 오존 등이 생성된다. 강알칼리 용액에서는 염소-염소이온-염소의 순환으로, 안정한 양이온인 ClO_3^- 가 생성되므로 줄어든 것이다. 낮은 pH에서 염소는 염소산염을 생성한다. 중성에서는 염소의 초기 농도가 안정하여 OH^- 이온이 계속 생성된다.

Table 2는 이들을 정리한 것으로 폐수와 염수를 혼합함으로써 일어날 수 있는 전기화학적이며, 화학적인 총괄반응을 나타낸 것이다[31].

Table 2. Electrochemical reactions

<p>Anode</p>	<p>Primary Electrochemical reactions</p> $\text{H}_2\text{O} + \text{M}[\] + \text{Cl} \rightarrow \text{M}[\text{ClOH} \] + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{M}[\] \rightarrow \text{M}[\text{OH} \] + \text{H}^+ + \text{e}^-$ <p>Secondary electrochemical reaction</p> $6\text{OCl}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \rightarrow 3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + 2\text{ClO}_3^-$
<p>Cathode</p>	<p>Primary electrochemical reactions</p> $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ <p>Secondary electrochemical reaction</p> $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$
<p>Oxidation reactions</p>	<p>In a closed anode area</p> $\text{R} + \text{M}[\text{OH} \] \rightarrow \text{M}[\] + \text{RO} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ $\text{R} + \text{M}[\text{ClOH} \] \rightarrow \text{M}[\] + \text{RO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{e}^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{M}[\text{OH} \] \rightarrow \text{M}[\] + \text{O}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{M}[\text{ClOH} \] + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}[\] + \text{O}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ <p>Away from electrodes</p> $\text{R} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{RO} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^-$ $\text{R} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{Cl}^- - \text{e}^-$ $\text{R} + \text{OH}^- \rightarrow \text{RO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{RO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$
<p>Equilibrium reaction</p>	$\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OCl}^- + \text{Cl}^-$

M[] : the active sites of the electrode surface, R : organic matter

2-2. 자성분리

폐수내 부유물 및 오염물질을 분리하는 기술로, 침전, 여과, 흡착 및 부상 등의 방법이 있다. 침전법을 이용한 슬러지 제거[65], 오염물질을 철산화물에 흡착[66], 광물, 실리카겔, 알루미나 등을 흡착제로 사용하여 염료[67-68], 중금속 제거[69] 등을 제거하는데 적용되어지고 있다. 그리고 활성탄, 제올라이트 등의 흡착제를 이용한 방법과 고분자막 및 역삼투막 분리기술은 이러한 기대에 부합되는 공정 중의 하나로 폐수처리에서 성공적으로 상업화되기 시작하였다[70-71]. Schäfer 등[72]은 마이크로 및 나노막에 폐수내 미세오염물을 흡착시킴으로써 최대 90%까지 제거하였으며, Lee 등[73]은 생물막 반응기를 이용하여 슬러지 뿐만 아니라 암모니아, COD를 제거하는데 성공하였다. Madaeni and Mansourpanah[74]는 고농도의 폐수내 COD 원인물질 제거시 여러 종류의 막을 이용한 결과 최대 52%, Madwar and Tarazai[75]는 염색폐수를 비롯하여 여러 산업폐수 처리에 역삼투법을 이용하여 폐수내 부유물질 및 탁도 제거는 물론 COD를 90%까지 제거하였다. 이와 같은 방법들은 폐수내 미세 오염물까지 제거되며 비자성 물질 제거에도 효과적이나 처리시간이 많이 걸리며, 막분리의 경우는 흡착량이 증대할수록 압력이 증가하므로 세척을 자주 해야 하는 등 비효율적이었다.

따라서 본 연구에서는 광물의 선별과 회수는 물론 고액분리에 효과적인 분리기술로 알려진 자성분리를 적용하였다. 자성분리는 자기장이 형성된 영역 내로 자화율이 다른 입자들의 부유상이나 혼합체를 통과시켜 자성 입자를 선택적으로 분리하는 것으로, 최근 몇 년 사이에 점차 부각되고 있는 추세로 꾸준히 장치가 개발되고 있다[76]. 자성 입자에 가해지는 외력으로는 자력(magnetic forces) 외에 중력, 유체력, 관성 및 원심력 등이 있으며, 입자간 상호 작용에 의한 부착력, 반발력 등도 자성분리에 영향을 끼친다. 자

성 입자가 선택적으로 분리되기 위해서는 자력이 외력 및 입자 상호간의 힘의 합보다 커야한다[77]. 광물의 분리에 적용되었던 이 방법은 유체내 입자를 분리하기 위한 방법으로 강자성 물질이 많이 함유된 제철폐수(용광로, 소결로, 제강로, 열연과 냉연에서의 냉각수와 윤활제)에도 이용된다[78].

최근에는 magnetic seeding 기술을 이용하여 자성을 띠게 함으로써 바이러스, 한천(algae), 대장균, 조류와 같은 비자성 오염물질 제거에도 적용되고 있다. 이는 자성 미분체를 투입하여 교반하게 되면 미분체와 비자성 물질 사이에 van der Waals 힘과 같은 응집력이 작용하여 비자성 물질의 표면에 다량의 미분체가 부착된 형태의 플럭이 형성된다. 이와 같은 미분체의 고유 물성에 착안하여 자성을 가진 미분체인 마그네타이트(Fe_3O_4)를 비자성 물질이 분산된 폐수 내에 투입 교반하게 되면 자성을 띤 플럭이 형성되며 이를 폐수의 흐름과정에서 중력이나 유체력보다 강한 반경방향의 자력에 의해 포집한 후 이들을 분리하여 배출한다[79-81]. 이 원리를 Fig. 1에 나타내었다. 제철폐수 뿐만 아니라 오수[82], 양어장 순환수[83], 축산폐수[84] 등의 다양한 폐수처리에 자성분리의 원리를 이용하여 적용하여 가능성을 확인한 바 있다. 자력분리 장치로는 입경이 큰 물질과 강자성 물질의 분리에 효과적인 격자형, 드럼형과 벨트형 등이 있으며, 자화율이 낮은 상자성 물질을 분리에는 고구배 자성분리기(HGMS; High-gradient magnetic separators)가 있다. HGMS는 고구배의 자력을 가지므로 제거효율이 뛰어나며 빠른 속도로 처리할 수 있어 초미세입자를 다루는 분야에도 적용되고 있으나 고구배를 만들기 위해서 matrix 또는 wire wool 등을 사용하기 때문에 고농도의 흐름에서 압력손실이 발생할 수 있다[85].

자성분리기술이 지닌 여러 가지 장점을 살펴보면 다음과 같다[86].

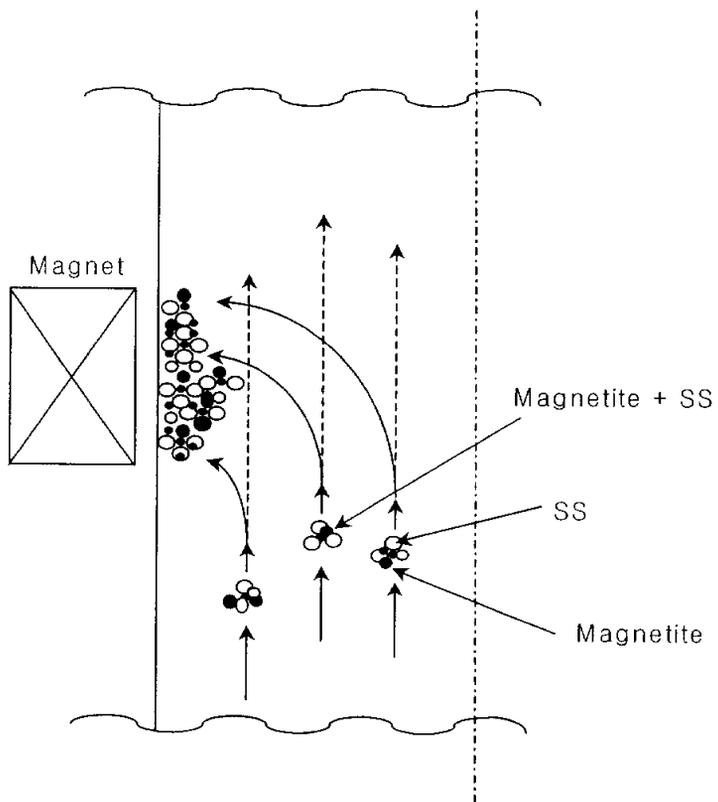


Fig. 1. Principles of magnetic separation.

① 높은 여과 속도를 지니고 있다.

200 ~ 300 m/h로서, 전통적인 필터 여과방법에 비해 15 ~ 20 배가량
의 높은 여과 속도를 나타낸다.

② 설치 면적이 작다.

자성분리 장치의 설치면적은 다른 여과장치의 1/3 ~ 1/6 수준이다.

③ 다양한 흐름의 변동에 대해 적절하게 조절 가능하다.

폐수 내 포함된 부유 고형물의 농도에 따라 유입 유속, 유량 등을 조절
할 수 있다.

④ 유지·조작이 간단하다.

완전 자동화가 가능하며, 소모되는 부품과 안전 점검 부분이 적기 때문
에 유지·보수가 간단하고 쉽다.

⑤ 높은 처리용량을 지니고 있다.

처리 최대 용량은 3,000 m³/h 로, 상당히 많은 양을 처리할 수 있다.

따라서 자성분리를 폐수처리에 적용하게 되면 처리 효율과 처리속도에 큰
효과를 기대할 수 있으며 현재 상용화가 추진되어지고 있다.

3. 실험 장치 및 방법

3-1. 실험장치

3-1-1. 전기응집 장치

전기응집 장치는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 튜브형으로써 양극(+)관과 음극(-)관 사이를 통과하는 폐수에 직류 전류를 일정하게 흘려주는 이중관 구조를 갖는다. 전극의 재질로 내관인 양극은 용해성인 Fe(iron)이며, 외관인 음극은 스테인레스 스틸(Stainless steel)을 사용하였다. 외관의 외경은 2.7 cm, 내경은 2.1 cm이고 내관의 외경은 1.7 cm, 내경은 1.2 cm이며 전극 간격은 0.4 cm, 반응전극 길이는 33 cm 이다. 전기응집 반응의 공급전원은 최대 용량이 150 A, 26 V인 정류기를 이용하여 직류 전류를 일정하게 흘려주었으며, 극 변환 장치를 사용하여 내관과 외관의 극 전환이 주기적으로 안정하게 이루어지도록 하였다.

3-1-2. 자성분리 장치

Fig. 3은 자성분리 장치의 개략도로서 자성분리기, 전기응집수의 혼합기, 슬러리 공급 pump로 구성되어 있다. 자성분리기 내 흐름공간은 직육면체로 단면은 가로 3 cm, 세로 2 cm의 직사각형 구조이며 수직 길이는 28 cm이다. 상기 흐름공간에 있어서 표면의 자력은 약 2000 Gauss이며 흐름공간 내 충전된 filter matrix의 재질은 stainless steel의 wool로, 직경은 1 mm이며 충전율은 70 %로 하여 자력과 동시에 필터 여과의 기능을 부여함으로써 전기응집수내 플럭의 제거효율이 극대화되도록 하였다.

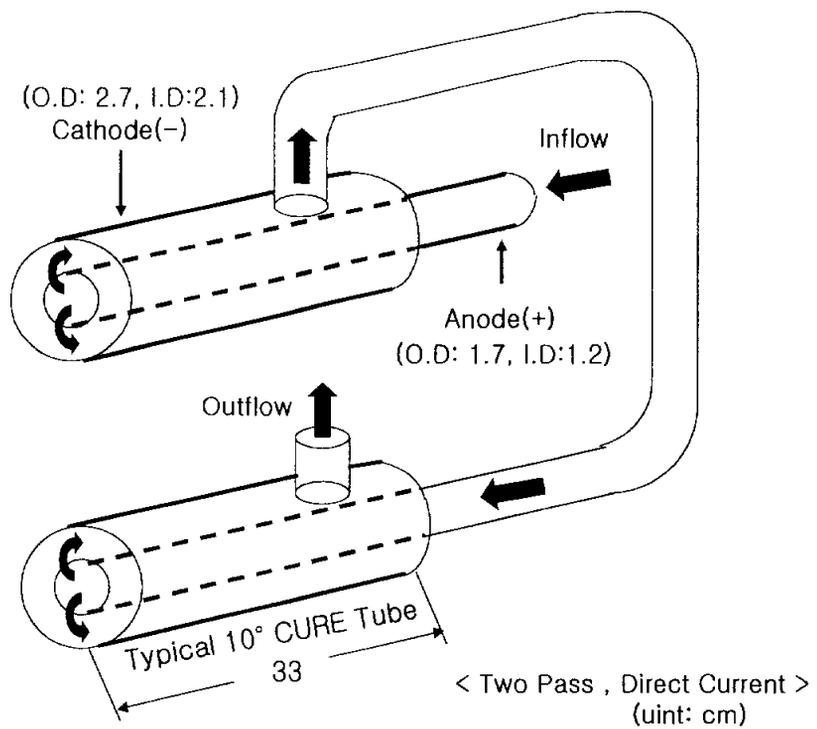


Fig. 2. Schematic diagram of the electrocoagulation process.

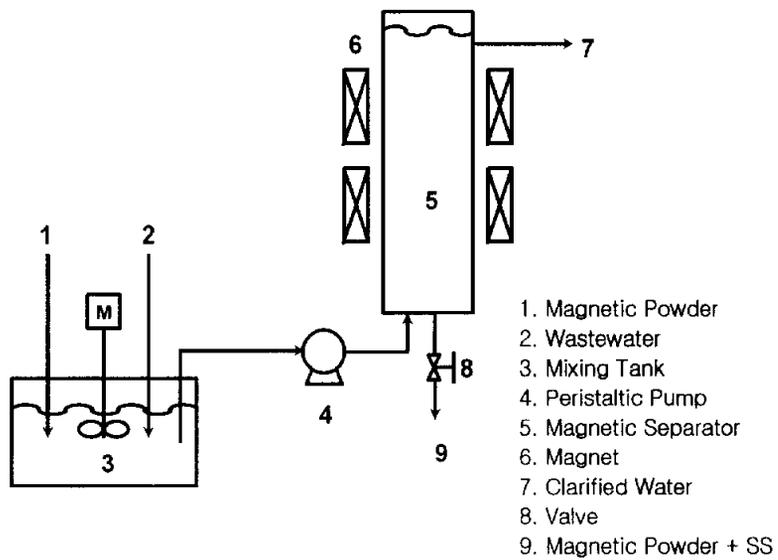


Fig. 3. Schematic diagram of the magnetic separation process.

3-1-3. 전기분해 장치

전기분해 장치는 Fig. 4와 같이 직사각형의 투명 아크릴로 되어 있으며 높이는 35 cm, 내부면적은 420 cm^2 ($35 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$)으로 전체 용적은 대략 8L인 반응조이다. 양극은 티타늄(Ti)금속표면에 이산화이리듐(IrO_2)을 전착한 불용성 극판으로 하였으며, 음극판은 stainless steel을 사용하였다. 전극판의 두께는 양극과 음극이 각각 0.1 cm과 0.4 cm로 면적은 100 cm^2 ($20 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$)로 동일하며, 양극과 음극 사이의 거리는 1.2 cm로 일정하다. 각 단은 양극 2개와 음극 3개로 이루어져 있으며, 양극과 음극이 교대로 배치되어 있으며, 각 극판은 아크릴 측면에 고정되어 있다. 총 전극의 개수는 양극 6개, 음극 9개이며 3단으로 되어 있으며, 단 사이의 거리는 약 5 cm이다. 전원의 최대 용량이 150 A, 26 V인 직류전류를 사용하였다.

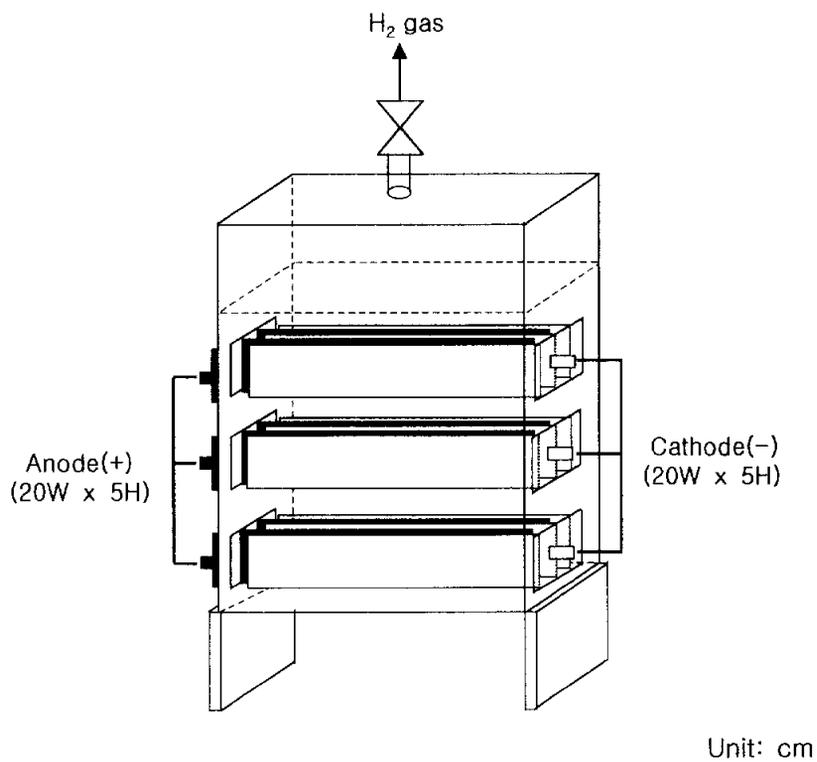


Fig. 4. Schematic diagram of the electrolysis process.

3-2. 시료 및 물성

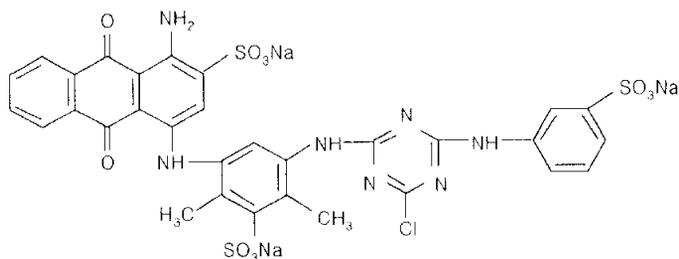
본 실험에 사용한 염색폐수는 염료를 이용하여 인위적으로 염색폐수를 제조하였다. 상업적으로 이용되어지고 있는 반응성 염료인 Suncion Blue P-3R과 Suncion Yellow H-E4R와 분산성 염료인 Suncron Blue RD-400과 Suncron Yellow 3GE-200를 사용하였다[11]. 이것의 색 지수(CI)는 reactive blue 49, reactive yellow 84, disperse blue 106, disperse yellow 54이다. 염료의 농도는 100 ~ 300 mg/L 범위에서 변화시켰다. 염색폐수의 물성은 Table 3에서 보는 바와 같으며, Blue RD-400을 기준으로 하였다. SS는 매우 낮았으며, 탁도는 평균 796 NTU이었다. pH는 평균 8.09 로 약알칼리를 띠고 있었다. 폐수의 pH 영향을 알아보기 위해 0.5 N H₂SO₄와 0.2 N NaOH를 사용하여 pH를 조절하였다. Fig. 5는 염색폐수 제조에 사용된 염료의 화학구조이다.

Table 3. Characteristics of synthetic dye wastewater sample

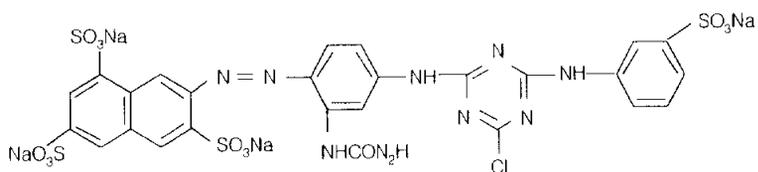
Parameter	Unit	Average value	Data range
SS	mg/L	3	2 ~ 4
Trubidity	NTU	796	339 ~ 1253
pH	-	8.09	7.22 ~ 8.96
Conductivity	$\mu\text{S/cm}$	290	236 ~ 344
TCOD	mg/L	293	134 ~ 452
Color	ADMI	4388	4025 ~ 4750

(Dye: Blue RD 400)

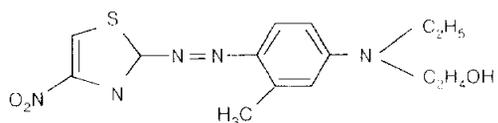
Reactive Blue 49 (Suncion blue P-3R)



Reactive Yellow 84 (Suncion Yellow H-E4R)



Disperse Blue 106 (Suncron Blue RD-400)



Disperse Yellow 54 (Suncron Yellow 3GE-200)

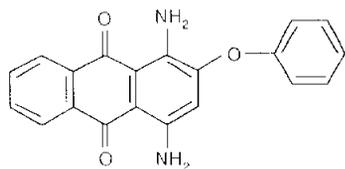


Fig 5. CI number and chemical structure of reactive and disperse dyes.

3-3. 실험 방법

3-3-1. 전기응집

염색폐수는 정량펌프(peristaltic pump, Masterflex, Barnant Co.)를 통해 전기응집 장치로 유입시켰다. 염색폐수는 내부의 양극(+)관으로 유입되어 외부의 음극(-)관과 양극관 사이의 환류부를 통하여 배출되며, 이중관 2개를 직렬로 연결하여 통과시켰다. 전기응집 장치 내부 양극관의 직경을 기준으로 한 유입 선속도는 0.75 ~ 1.25 cm/s (0.05 ~ 0.09 L/min)로, 전류는 5 ~ 10 A (전류밀도: 142 ~ 284 A/m²)의 범위에서 변화시켰다. 전압은 전류에 따라 다르게 나타나며, 전기응집 반응시 연동적으로 변화였다.

3-3-2. 전기분해

전기분해는 회분식으로 하였으며, 전기응집장치와 같은 정류기를 사용하였다. 전체 반응기 부피 8L 중 유효 부피는 5L로, 전극의 개수는 양극 4개(2단)를 기준으로 하였다. 반응시간은 100 ~ 700 sec (1.7 ~ 11.7 min) 범위에서 하였으며, 전류는 10 ~ 30 A (전류밀도: 83 ~ 248 A/m²)의 범위에서 변화시켰다. 전해질로 NaCl을 사용하였으며, NaCl 농도 0 ~ 1000 mg/L의 범위에서 첨가하였다.

3-3-3. 자성분리

전기 응집된 염색폐수는 정량펌프에 의해 자성분리장치의 하부로 유입시켜 상부로 흐르게 하였다. 이때, 응집수는 자성분리장치를 통과하면서 자성

을 띠는 슬러지는 자석에 당겨져 정제된다. 공탁 액체 유속은 0.5 ~ 1.23 cm/s (0.5 ~ 2.2 L/min)로 하였다. 전기 응집수가 자성분리 장치에 유입될 때 공기가 함께 유입되지 않도록 주의하였다. 본 연구에서 운전모드는 크게 3가지로 나누었다. 첫 번째 운전모드는 전기응집과 자성분리 후 전기분해를 추가 조합한 것이며, 두 번째 운전모드는 전기응집과 자성분리를 조합한 경우, 세 번째 운전모드는 전기분해만을 한 경우로 이 세 모드에서의 오염물 제거율을 비교하여 보았다. 각 모드에서의 공정흐름은 Fig. 6에, 그리고 전기응집 및 자성분리와 전기분해 조합시스템의 연속 공정을 Fig. 7에 나타내었다.

————→ Mode I (EC/MS)
- - - - -> Mode II (EC/MS/EL)
- - - - -> Mode III (EL)

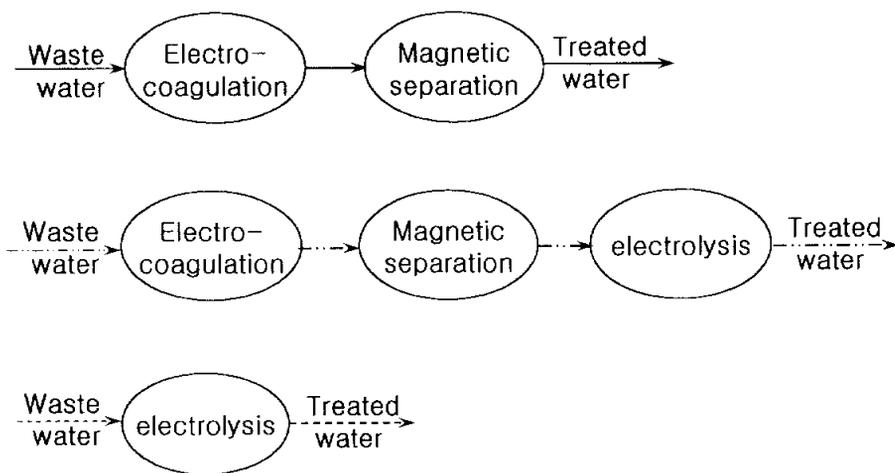


Fig. 6. Block diagram of a combined system.

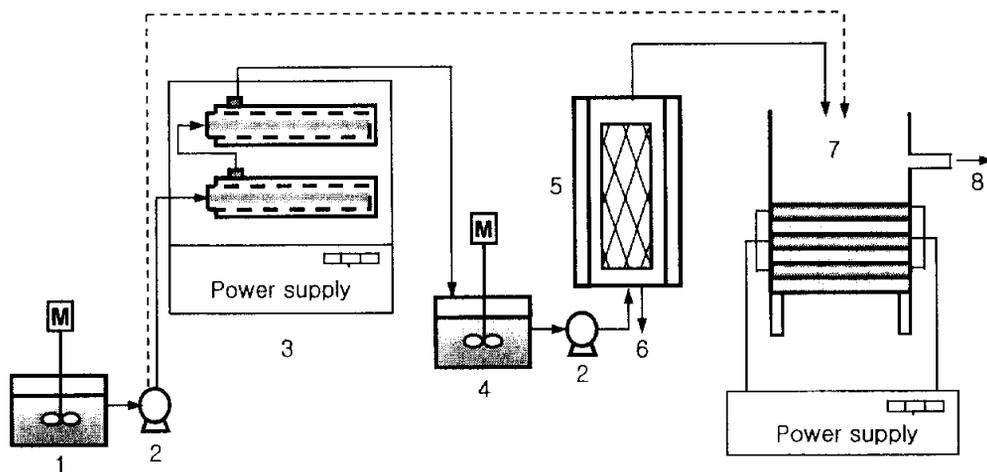


Fig. 7. Schematic diagram of continuous process.

3-3-4. 분석방법

실험에서 채택한 분석항목은 SS, 탁도, COD, pH, 전도도, 색도, sludge 조성 등으로 전기응집과 전기분해의 성능 평가에 필요한 항목을 중점적으로 고찰하였다. SS, 탁도, COD, 색도의 제거율은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} & \text{SS(또는 탁도)의 제거율 (SS(or Turbidity) removal efficiency)} \\ & = \frac{\text{전기응집수의 SS(또는 탁도)} - \text{처리수의 SS(또는 탁도)}}{\text{전기응집수의 SS(또는 탁도)}} \quad (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{COD(또는 색도)의 제거율 (COD(or Color) removal efficiency)} \\ & = \frac{\text{원수의 COD(또는 색도)} - \text{처리수의 COD(또는 색도)}}{\text{원수의 COD(또는 색도)}} \quad (20) \end{aligned}$$

모든 시료의 분석은 항목별로 Standard Methods와 환경오염 공정 시험법에 의거하여 시료 채취 후 즉시 수행하였다. 각 조건에서 시료채취는 2회로 하였으며 분석방법은 Table 4와 같다.

Table 4. Analytical method and instruments

Constituent	unit	Analytical Method or Instruments
SS	mg/L	Standard Method
Turbidity	NTU	HACH 2100N Turbidimeter
COD _{Cr}	mg/L	HS 2000 COD Analyzer
Cl	mg/L	Dionex, DX 120 Ion chromatography
pH	-	Istek 460cp pH/ISE/Conductivity meter
Conductivity	$\mu\text{S}/\text{cm}$	Istek 460cp pH/ISE/Conductivity meter
Color	ADMI	HACH DR/4000U Spectrophotometer
Particle	-	SEM/SEM-EDS/TOF-SIMS

4. 결과 및 고찰

4-1. 전기응집 플럭의 특성

전기응집과 자성분리의 조합 공정은 Fe 전극에서 발생한 플럭이 Fe 산화물의 형태로 되어 자석에 당겨지는 특성을 이용한 것이다. 따라서 전극에서 생성된 Fe 산화물이 얼마나 잘 자석에 당겨지는지가 본 공정의 중요한 요소라고 할 수 있다. 입자들의 대부분이 철 산화물이며 큰 결정입자는 마그네타이트(Fe_3O_4)로 되어 있으며, 소량의 hematite, goethite, maghemite 등이 존재하였다.

Photo. 1은 각 처리단계에 따른 염색폐수의 상태를 나타낸 것으로 염색폐수의 원수, 전기응집수, 자성분리의 원리, 자성분리 처리수, 전기분해 처리수의 모습을 각각 비교하여 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이, (c)에서는 발생한 응집수내의 플럭은 자석 부근의 한쪽 벽면으로 완전히 모여 있는 형태를 나타내었다. 그리고 전기분해를 한 최종 처리수는 전기응집과 자성분리 후의 처리수와 비교하였을 때 색도가 완전히 제거되었음을 육안으로 확인할 수 있었다.

Photo. 2는 SEM 분석결과로 큰 입자들은 무정형 및 타원형으로 평균 50 μm 이하의 작은 입자들로 주로 이루어져 있으며, 큰 입자의 대부분이 마그네타이트(Fe_3O_4)임을 알 수 있었다.

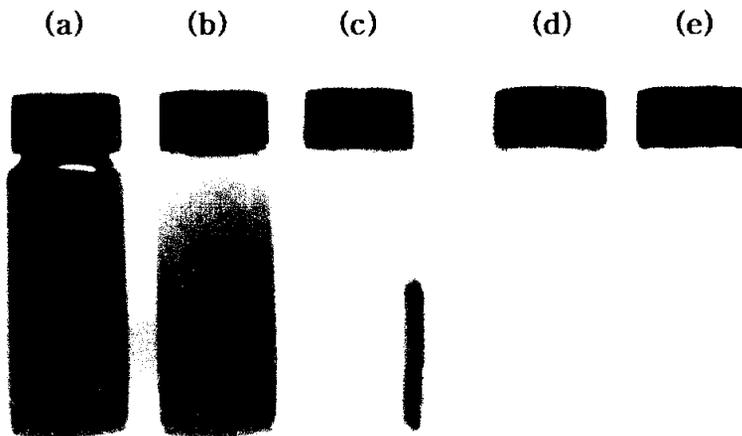


Photo. 1. Conditions by treatment step in EC/MS/EL.

**((a) raw wastewater, (b) electrocoagulated water,
(c) magnetic separation principle, (d) treated
water by MS, (e) treated water by EL)**

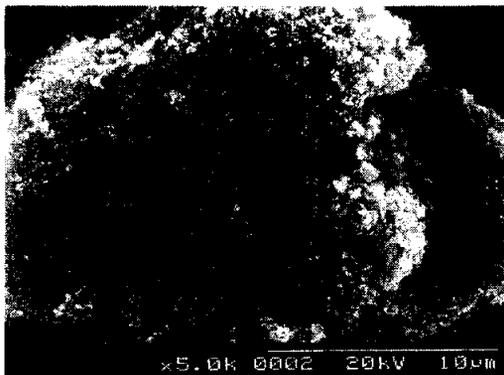
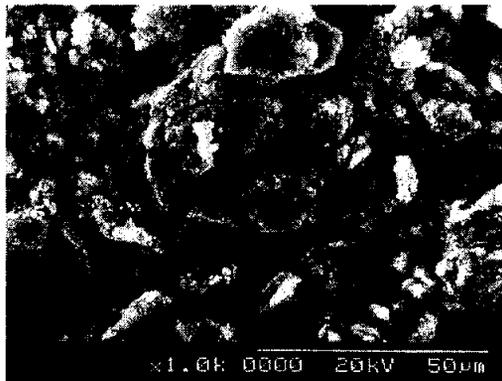


Photo. 2. SEM analysis of electrocoagulated flocs formed in EC.

4-2. 부유고형물과 탁도의 제거

Fig. 8과 Fig. 9는 각각 전기응집과 자성분리의 유속의 변화에 따른 처리수내 부유고형물과 탁도의 제거율을 파과곡선으로 나타낸 것이다. 이 파과곡선으로부터 전기응집과 자성분리의 유속은 처리용량에 많은 영향을 주는 것을 확인할 수 있었으며 자성분리의 처리용량을 예측할 수 있다.

Fig. 10과 Fig. 11은 전류밀도와 전기응집의 유입 선속도에 따른 전기응집수내 부유 고형물의 농도와 탁도를 나타낸 것이다. 전류밀도가 142 A/m^2 에서 284 A/m^2 로 높아짐에 따라, 전기응집 장치로의 유입 선속도가 1.25 cm/s 에서 0.75 cm/s 로 낮아짐에 따라 응집수 내의 부유 고형물 농도는 1260 mg/L 에서 2912 mg/L 로 크게 증가하였다. 탁도 또한 약간씩 증가하여 최대 4012 NTU 까지 큰 폭으로 증가하였다. 전류밀도가 상승하고 전기응집의 유입 선속도가 낮아짐에 따라 가용성 Fe 전극에서 용출되는 Fe 이온의 양이 증가하면서 부유 고형물의 농도와 탁도가 증가하는데 큰 영향을 주었다.

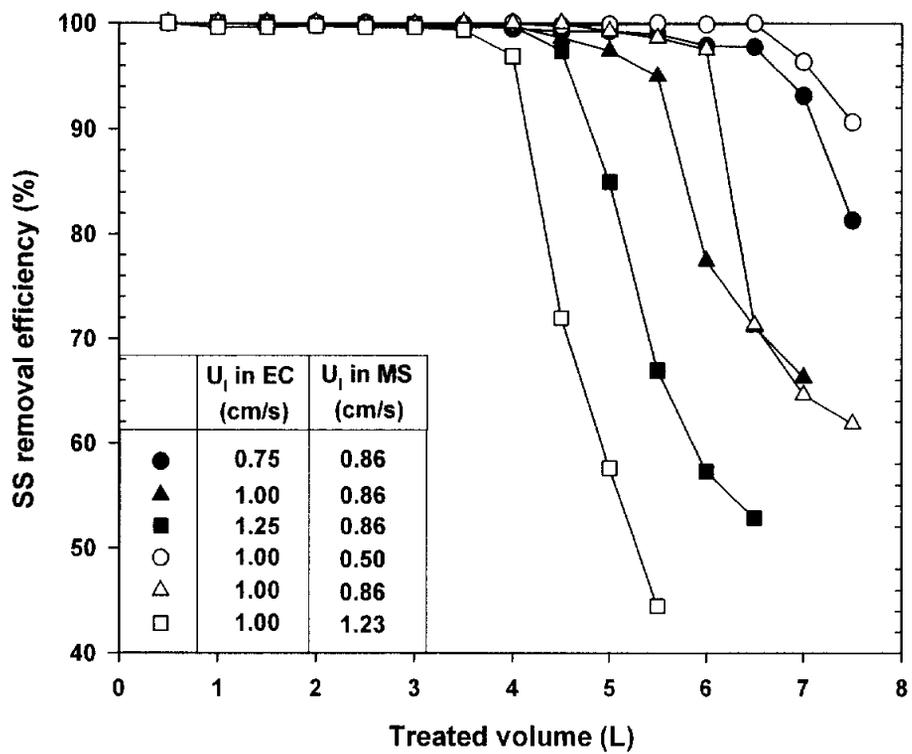


Fig. 8. Effect of linear velocity in EC/MS on SS removal efficiency in the treated water.

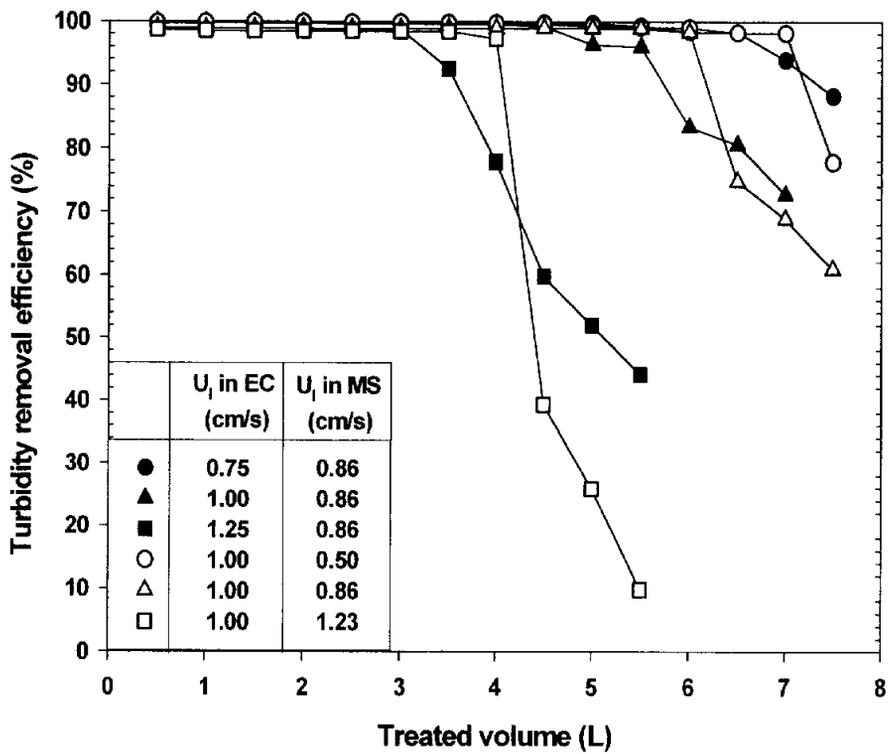


Fig. 9. Effect of linear velocity in EC/MS on turbidity removal efficiency

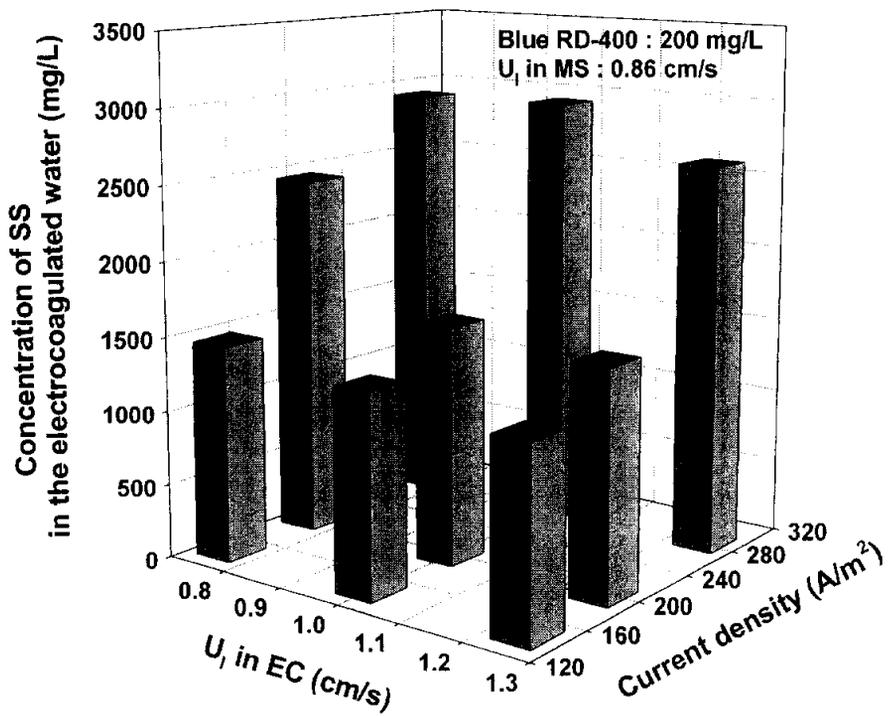


Fig. 10. Effect of current density and linear velocity in EC on the concentration of SS in the electrocoagulated water.

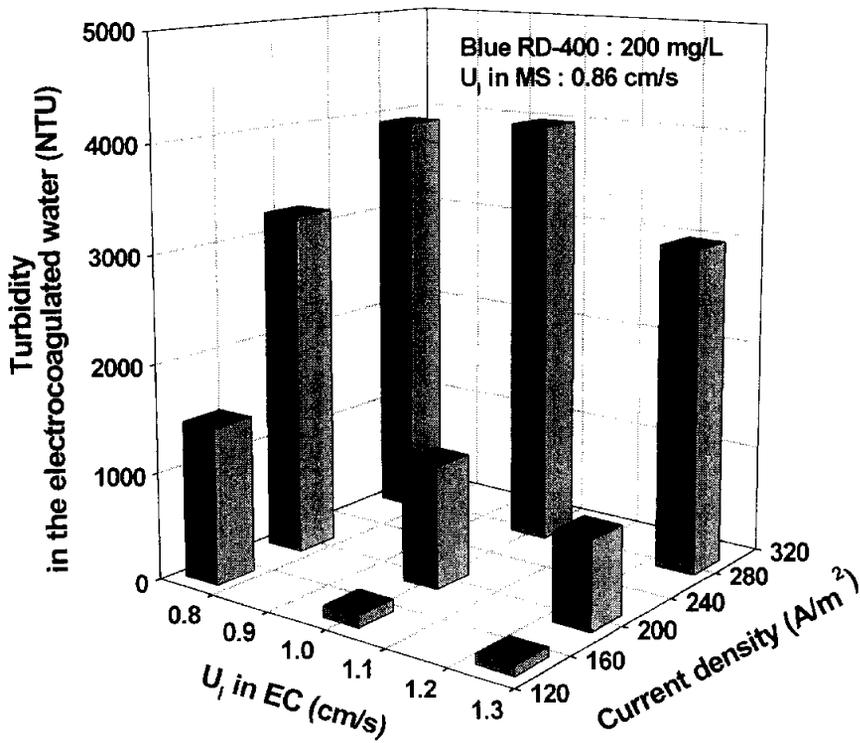


Fig. 11. Effect of current density and linear velocity in EC on turbidity in the electrocoagulated water.

4-3. COD의 제거

4-3-1. 전기응집, 자성분리와 전기분해의 조합 및 전기분해만의 경우

Fig. 12는 본 연구의 기본 운전모드인 전기응집과 자성분리 후 전기분해를 추가 조합한 둘째모드에서, 전기분해의 시간과 전류밀도에 따른 COD 제거율의 변화를 나타낸 것이다. 전류밀도가 높아질수록, 분해시간이 경과할수록 COD 제거율이 향상되었다. 이때 전기응집의 전류밀도는 142 A/m^2 로 고정시켰으며 전해질로 NaCl 500 mg/L를 첨가하였다. 전기응집의 전류밀도에 따른 COD 제거율을 나타낸 Fig. 17에서와 마찬가지로 전기분해의 전류밀도가 상승할수록 분해시간에 따른 COD 제거율의 상승폭이 큼을 알 수 있었다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 전기분해만 한 경우 COD 제거율이 최대 35.3%에 그친 반면 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 시스템에서는 최대 96.8%로 조합시스템이 탁월하였다.

Fig. 13은 전기분해만 한 셋째모드와 전기응집, 자성분리 후 전기분해를 추가한 둘째모드에서 전기분해시 NaCl 농도에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. 전기분해만 하였을 경우, NaCl 0 mg/L일 때 10 ~ 14 %인 COD 제거율이 1000 mg/L일 때 11.2 ~ 34.4 %로 증가하였다. 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합하였을 경우, NaCl 0 mg/L일 때 78 ~ 82 %인 COD 제거율이 1000 mg/L일 때는 82.6 ~ 96.8 %로 증가하였다. 전기분해만 하였을 경우 폐수내 COD 오염원인 염료, 세정제, 표백제 등의 용해성 물질의 제거가 어려웠으나, 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 시스템에서는 용해성물질 등이 전기응집을 통해 플러키 되고, 이 플러키는 자성분리로 대부분 제거된다. 이 때문에 전기분해만의 경우와 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 시스템을 비교하였을 때, 후자가 전자보다 COD 제거율이 월등히

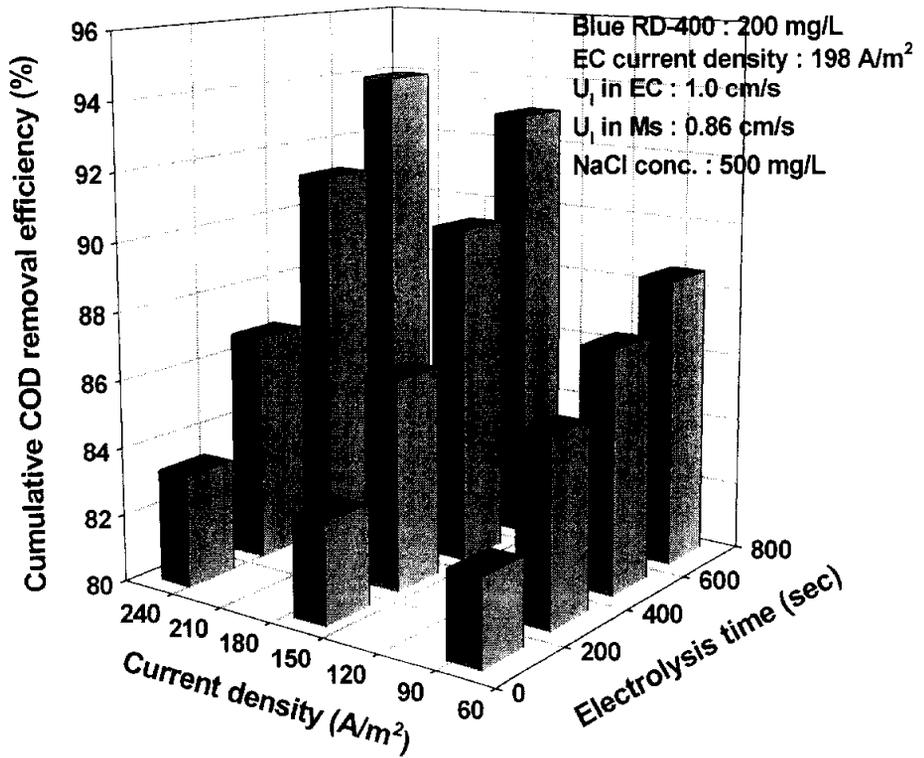


Fig. 12. Effect of current density and electrolysis time in EL on cumulative COD removal efficiency of combined system.

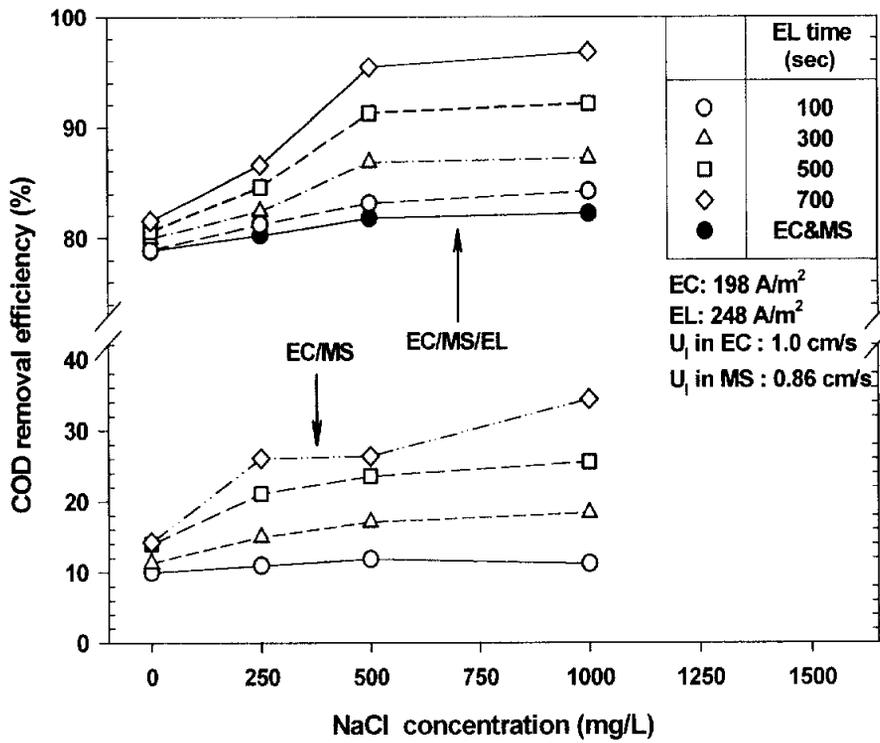


Fig. 13. Effect of NaCl concentrations in EL on COD removal efficiency.

높았으며 NaCl 농도가 높을수록 더 효과적이었다. 이는 원수의 낮은 전기 전도도를 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이상 증가시킴으로써 전류의 흐름이 원활해져 전기화학적 반응이 더욱 활발해지며, COD 제거에 효과적인 2차 산화제로 차아염소산(HOCl)이 생성되기 때문이다. 한편 전기화학적 반응에 의해 제거되지 않고 잔류되는 COD는 전기화학적 반응에 안정하며 낮은 분자량과 높은 전위밀도를 지닌 난분해성 유기물질일 것으로 추정된다. 이러한 물질은 여타 산화공정에서도 일반적으로 분해하기 어려운 것으로 알려져 있다[87].

Fig. 14는 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 둘째모드에서 폐수의 초기 pH에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. 폐수의 초기 pH 조정에는 황산이나 염화나트륨을 사용하였다. 폐수의 초기 pH 6 ~ 10의 범위에서는 COD 제거율이 NaCl을 첨가하지 않은 경우 78.5 ~ 86.5 %, 그리고 NaCl 500 mg/L을 첨가한 경우에는 82 ~ 91 %이었으며 전기분해시간에 따른 제거율의 상승폭 또한 증가하였다. 폐수의 초기 pH가 5 이하로 산성화되면서 COD 제거율이 감소하는 경향을 보였는데 pH 3의 강산성일 때 NaCl을 첨가하지 않은 경우 70 ~ 75 %, NaCl 500 mg/L을 첨가한 경우 76 ~ 82 %이었다. 한편 폐수의 초기 pH가 11 ~ 12로 강알카리인 경우 COD 제거율은 강산성의 경우보다 더 현저하게 떨어져 60 ~ 68 %에 그쳤다. NaCl의 첨가에 따른 약 5%의 COD 제거율 향상효과는 폐수의 초기 pH의 모든 범위에서 확인되었으나 pH의 변화에 따른 COD 제거율의 경향은 NaCl 첨가 전과 비슷하였다. 이는 Kobya 등[12]과 Daneshvar 등[14]의 염색폐수에서 철극을 이용하여 초기 pH 3 ~ 10 범위에서 COD 제거율이 높았으며 pH 10 이상에서는 감소했다는 결과와 비슷하였다.

Fig. 15는 전기응집과 자성분리 후 전기분해를 추가 조합한 모드에서 폐수의 초기온도에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. 폐수의 온도는 항온수조를 사용하여 일정하게 유지시켰다. 폐수의 초기온도가 20 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 범위에

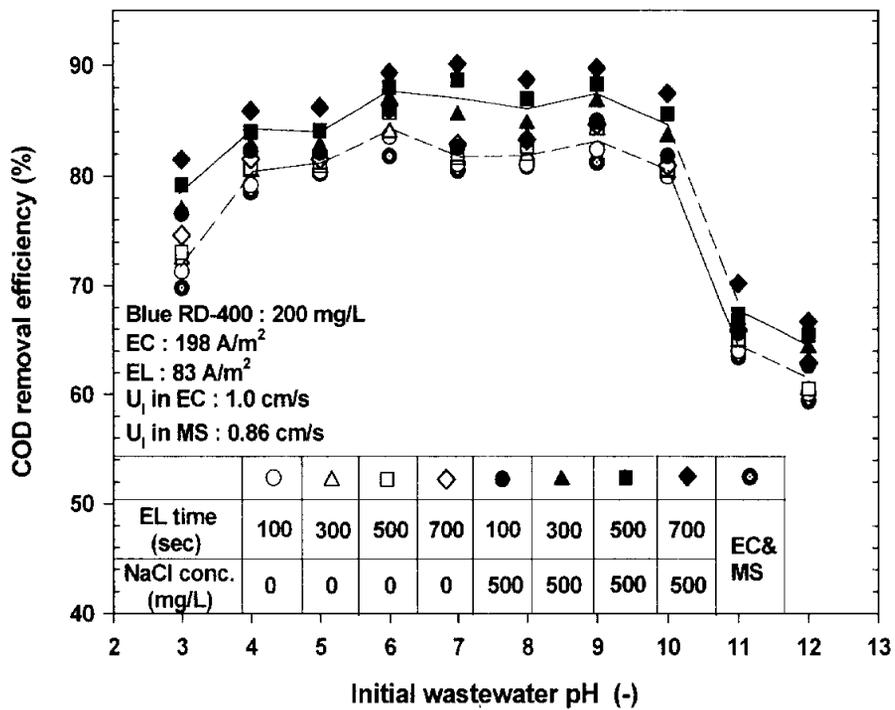


Fig. 14. Effect of initial wastewater pH on COD removal efficiency.

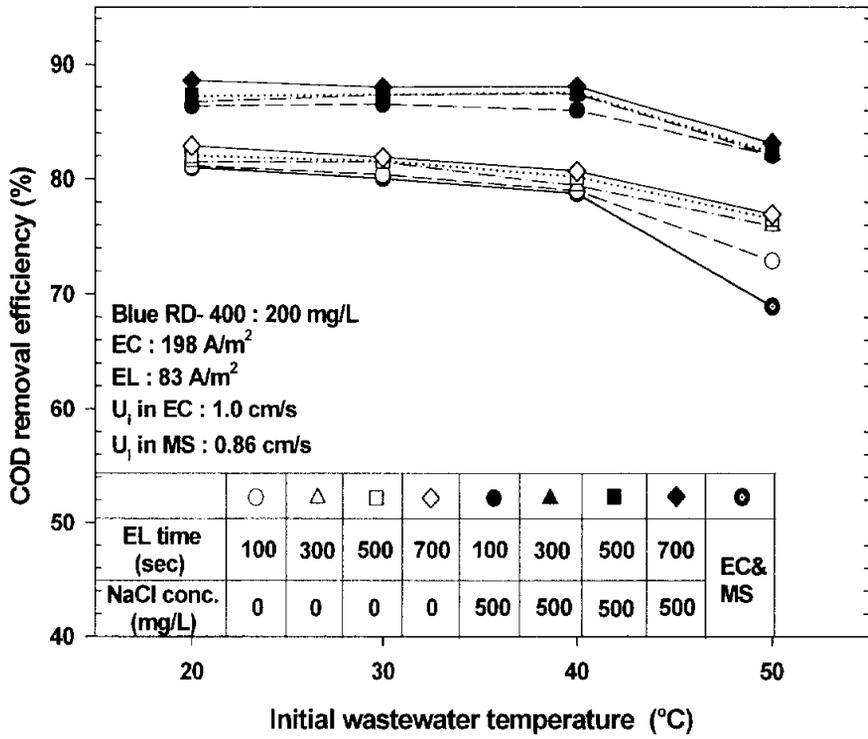


Fig. 15. Effect of initial wastewater temperature on COD removal efficiency.

서는 온도의 상승에 따라 COD 제거율이 약하게 감소하였다. 즉 전기응집과 자성분리에서는 COD 제거율이 81 %에서 79%로, 전기분해 추가시에는 NaCl을 첨가하지 않은 경우 82.6%에서 78.7%로, 그리고 NaCl을 첨가한 경우에는 88.6%에서 86.0%로 감소하였다. 한편 초기 온도가 50℃로 높아졌을 때는 COD 제거율의 감소가 40℃ 이하일 때에 비해 뚜렷해졌다. 전기응집과 자성분리 후의 COD 제거율은 69%로 가장 크게 떨어졌으며 NaCl을 첨가한 경우에는 82%에 그쳤다. 이는 전극관 사이 내에서 발생하는 열에 폐수의 열이 더해짐으로써 전극표면에서 철 이온이 과량으로 용출되어 시간이 경과함에 따라 응집 플러크가 전극표면에 부착되어 전기화학반응을 방해하기 때문이다.

Fig. 16은 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 둘째모드에서 염료의 종류에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. 앞에서 언급한 4가지 종류의 염료를 사용하였으며, 전기분해시 NaCl 500 mg/L을 첨가하였다. 분산 염료인 Blue RD-400과 Yellow 3GE는 전기응집과 자성분리 후 COD 제거율이 78 ~ 80 %로 높았으며, 전기분해 시간에 따른 큰 변화는 없었다. 한편 반응성 염료인 Blue P-3R과 Yellow H E4R은 전기응집과 자성분리를 거친 후 COD 제거율이 각각 52%, 64%로 분산 염료의 경우에 비해 낮았으나, 전기분해 시간의 경과에 따라 상승하여 각각 91.5%, 85%까지 높아졌다. 전기응집을 이용하여 COD 원인물질을 제거할 경우 염료의 용해성에 큰 영향을 받는다. 분산 염료와 같이 낮은 용해성을 가진 염료는 -C=O, N-H와 방향족 화합물을 많이 함유하고 있어 응집플러크 형성이 잘 되므로 COD 제거율이 높다. 그와 반대로 반응성 염료는 아조 결합기(N=N)와 -SO₃⁻, -COO⁻, -OH 기로 이루어져 있어 용해성이 높으며, 응집은 되나 큰 플러크 형성이 어려우므로 COD 제거율이 낮은 것이다[88].

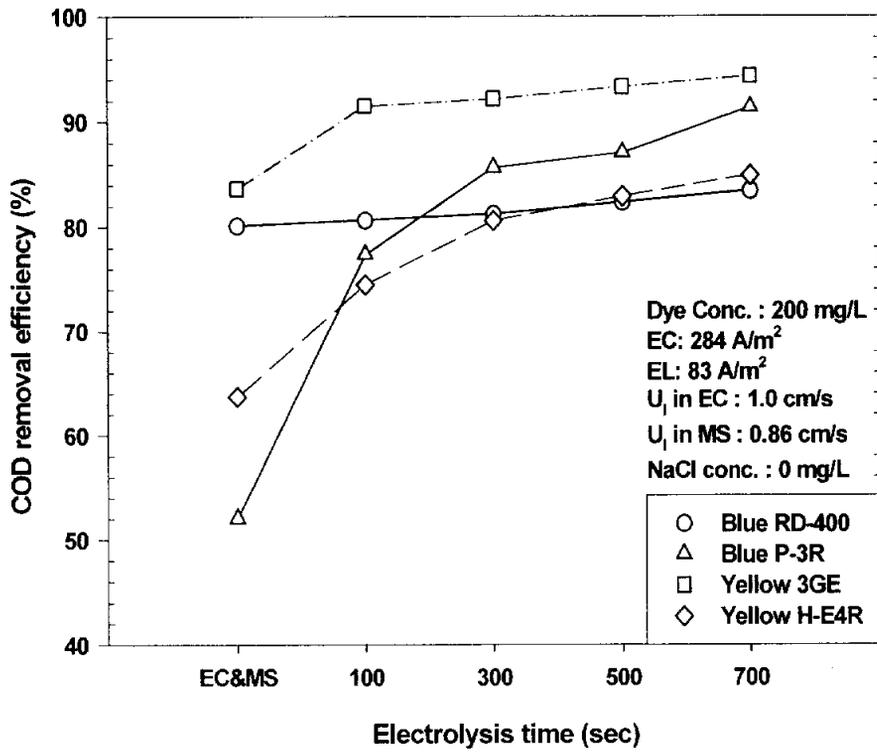


Fig. 16. Effect of electrolysis time in EL on COD removal efficiency at different dye species.

4-3-2. 전기응집과 자성분리 조합의 경우

Fig. 17은 전기응집과 자성분리만 한 경우로 전기응집의 전류밀도와 유입 선속도에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. 전기응집의 유입 선속도가 느릴수록, 전류밀도가 증가할수록 COD 제거율이 큰 폭으로 상승하였다. 전류밀도가 148 A/m^2 에서 284 A/m^2 로 증가함에 따라, 전기응집장치로의 유입 선속도가 1.25 cm/s 에서 0.75 cm/s 로 감소함에 따라 COD 제거율은 77.5%에서 83.2%까지 큰 폭으로 증가하였다. 이때 염료의 농도는 200 mg/L 로, 자성분리의 유입 선속도는 0.86 cm/s 로 고정시켰다.

Fig. 18은 전기응집의 전류밀도와 유입 선속도에 따른 처리수내의 잔류 COD를 나타낸 것이다. 전류밀도가 160 A/m^2 , 전기응집의 유입 선속도가 1.0 cm/s 와 1.25 cm/s 일 때 잔류 COD가 최대 99 mg/L 로 높았으나 그 외 조건에서는 전류밀도가 증가할수록, 전기응집장치로의 유입 선속도가 감소할수록 잔류 COD가 낮아졌다. 본 실험조건에서 잔류 COD의 최저값은 약 35 mg/L 였는데 이는 최대값의 약 1/3까지 감소한 것이다.

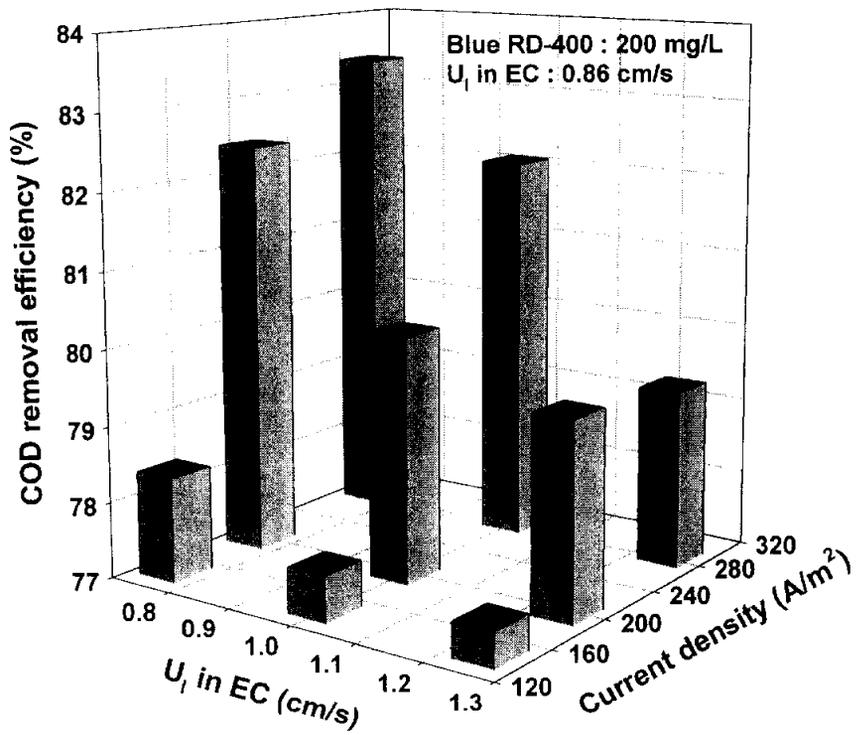


Fig. 17. Effect of current density and linear velocity in EC on COD removal efficiency.

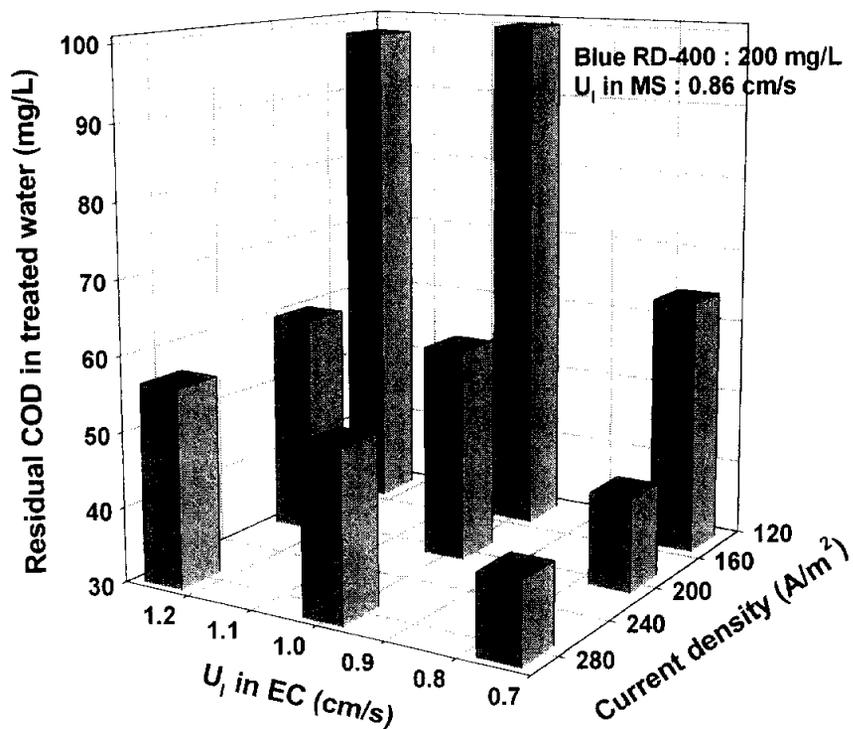


Fig. 18. Effect of current density and linear velocity in EC on residual COD in the treated water.

4-3-3. 전기분해의 추가적 효과

Fig. 19는 처리수내 부유고형물의 농도와 탁도 및 잔류 COD 사이의 상호 관계를 나타낸 것이다. 전기응집과 자성분리를 조합한 경우 부유고형물의 농도가 10 mg/L 이하일 때는 농도에 관계없이 탁도도 8 NTU 미만이었지만 10 mg/L 이상에서는 부유고형물의 농도가 증가할수록 탁도도 급격히 증가하였다. 한편 전기응집, 자성분리와 전기분해 조합, 즉 전기분해가 추가된 경우에는 부유고형물의 농도에 관계없이 탁도는 8 NTU 이하였다. 이는 전기분해의 경우 산화분해반응으로 탁도를 유발하는 미세한 오염물을 파괴하므로 탁도 저하에 큰 효과가 있음을 알 수 있다. 한편, 부유고형물의 농도와 처리수내 잔류 COD의 관계를 보면, 전기응집과 자성분리만을 조합하거나, 이에 전기분해를 추가한 어느 경우에서나 부유고형물의 농도가 10 mg/L 이하일 때는 부유고형물의 농도가 증가하여도 잔류 COD의 증가는 거의 무시될 정도였다. 이 때 잔류 COD의 값은 대부분 40 ~ 60 mg/L의 범위내에 있었다. 그러나 부유고형물의 농도가 10 mg/L 이상인 경우에는 부유고형물 농도의 증가에 따라 잔류 COD가 급격히 높아졌다. 단지 전기분해의 효과로 인해 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 경우 약 15 mg/L 정도 낮은 값을 보였다. 이로부터 전기분해로 처리수의 탁도가 낮아졌다고 해도 이것이 부유고형물의 농도와 COD의 저하와 직접적으로 연결되지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이는 전기분해에 앞서 자성분리에서 제거하지 못해 남아있는 전기응집된 플록의 농도를 최소화하는 것이 COD 저하에 필수적임을 의미한다.

Fig. 20은 전기응집과 전기분해의 각 처리단계에 대한 COD 제거율을 비교한 것이다. 전기응집만 한 경우의 COD 제거율은 67 ~ 83 %였으며, 전기분해만 한 경우는 9.7 ~ 35.3 %였다. 그러나 전기응집과 전기분해를 조

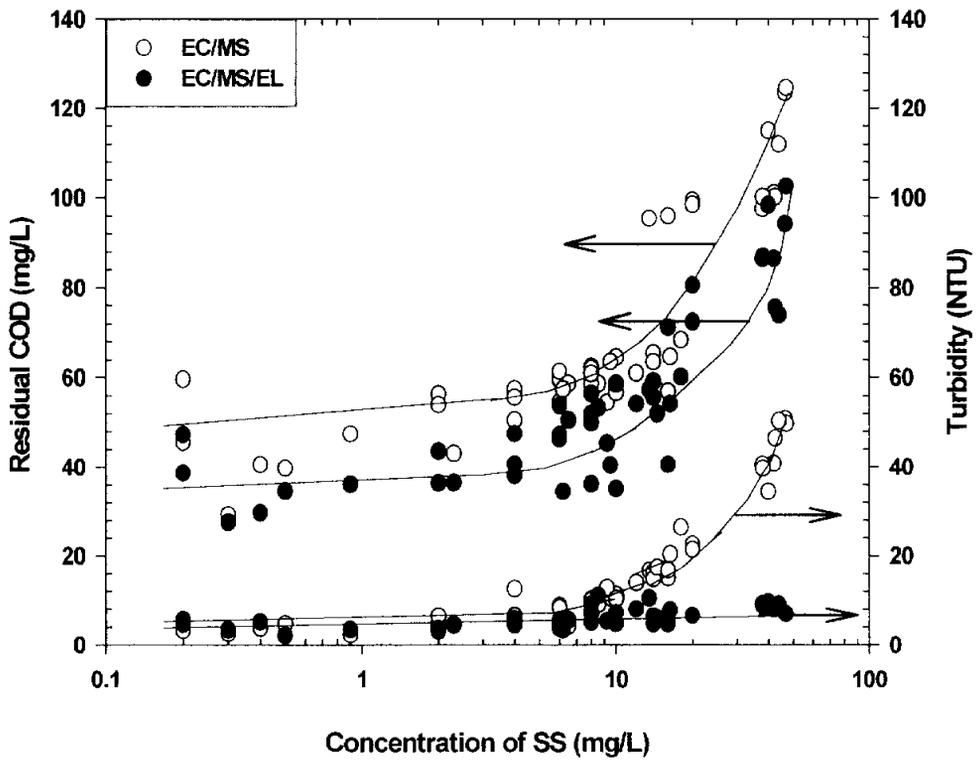


Fig. 19. Relationship between concentration of SS and residual COD and between concentration of SS and turbidity in the treated water according to the treatment procedure.

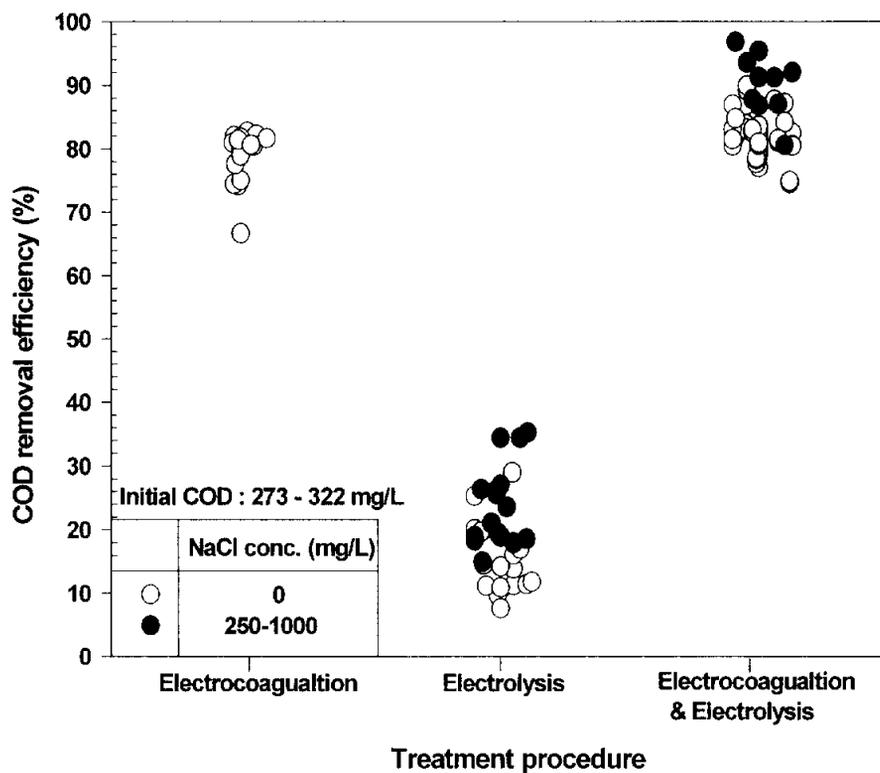


Fig. 20. Comparison of difference in COD removal efficiency according to the treatment procedure.

합한 경우의 COD 제거율은 74.5 ~ 96.8 %로 개별 처리하였을 때에 비해 높았다. 또한 NaCl을 넣었을 때의 COD 제거율이 넣지 않았을 때보다 높다는 것이 전기분해만의 경우와 전기응집 후 전기분해를 조합한 경우 모두에서 확인되었다. 그리고 NaCl의 첨가에 따른 COD 제거율의 상승효과는 전기분해만의 경우에서 더 크게 나타났다.

4-4. 색도의 제거

염색폐수는 높은 색도로 심각한 환경오염을 유발할 뿐만 아니라 심미적인 불쾌감을 일으키는 원인으로 처리과정에서 반드시 제거되어야 할 요소이다.

Fig. 21은 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 시스템인 둘째모드에서 전기분해의 전류밀도와 NaCl 농도에 따른 색도 제거율을 나타낸 것이다. 전해질을 첨가하지 않은 경우에는 전류밀도가 증가하여도 시간에 따른 색도 제거율에 큰 차이가 없었으나, 전해질을 첨가하였을 경우 전류밀도가 증가할수록, 그리고 시간이 경과할수록 제거율이 급격하게 증가하였다. 전기분해의 전류 밀도가 248 A/m^2 , NaCl 농도가 1000 mg/L , 분해시간이 700 초 일 때, 색도 제거율이 약 99.8 %로 가장 높게 나타났다. NaCl을 첨가하지 않은 경우에는 전류밀도나 분해시간에 따른 큰 차이가 없이 97 ~ 98 %의 거의 일정한 색도 제거율을 보인 반면 NaCl 농도가 500 mg/L 이상으로 증가하면서 색도 제거율이 99% 이상으로 되어 대부분의 색상이 없어졌다. 이는 전기응집을 통해 우선 폐수내 염료성분 중 색깔을 결정하는 작용기들이 치환되거나 색을 띠는 아조기(-N=N-), 에틸렌기(-C=C-) 내의 이중결합이 파괴될 뿐만 아니라 전해질인 NaCl이 강한 표백작용을 하기 때문이다[88].

Fig. 22는 전기분해만의 경우인 셋째모드에서 전기분해의 시간과 전류밀도 및 NaCl 유무에 따른 색도 제거율을 나타낸 것이다. 전해질인 NaCl 500 mg/L 을 첨가한 경우에는 전기분해 시간이 경과함에 따라 색도 제거율이 증가하나 그렇지 않은 경우에는 거의 변화가 없었다. 그리고 전해질을 첨가한 경우 전류밀도를 83 A/m^2 에서 166 A/m^2 로 높임에 따라 최대 50.3%까지 색도 제거율이 향상되었다. 그러나 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 경우에 비하면 색도 제거율이 약 1/2 정도로 전기응집이 중요한 역할

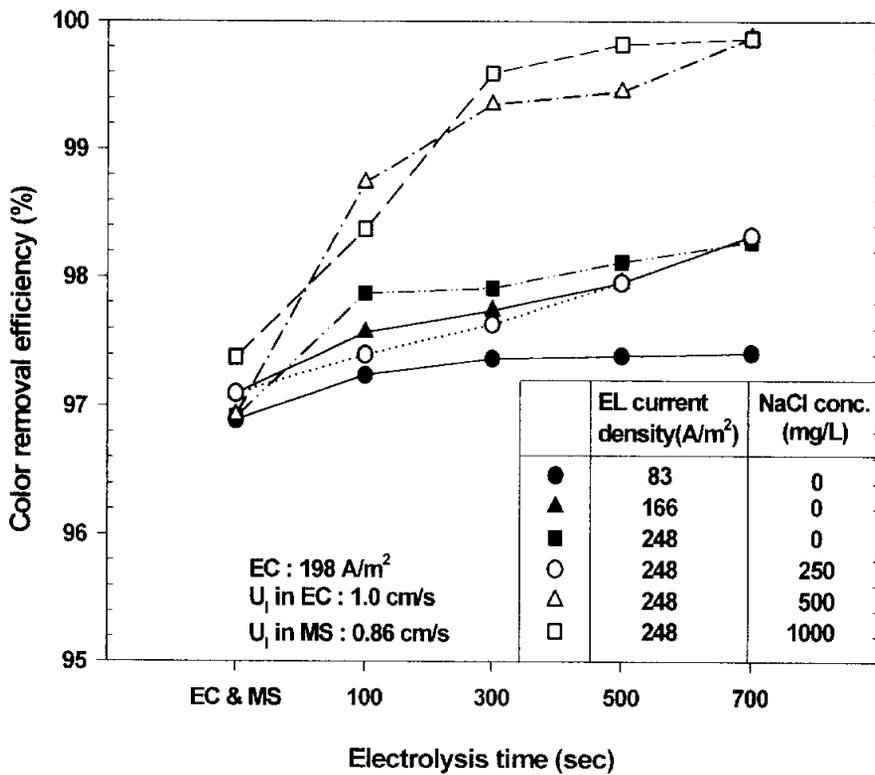


Fig. 21. Effect of electrolysis time in EL on color removal efficiency of combined system at different current densities and NaCl concentration.

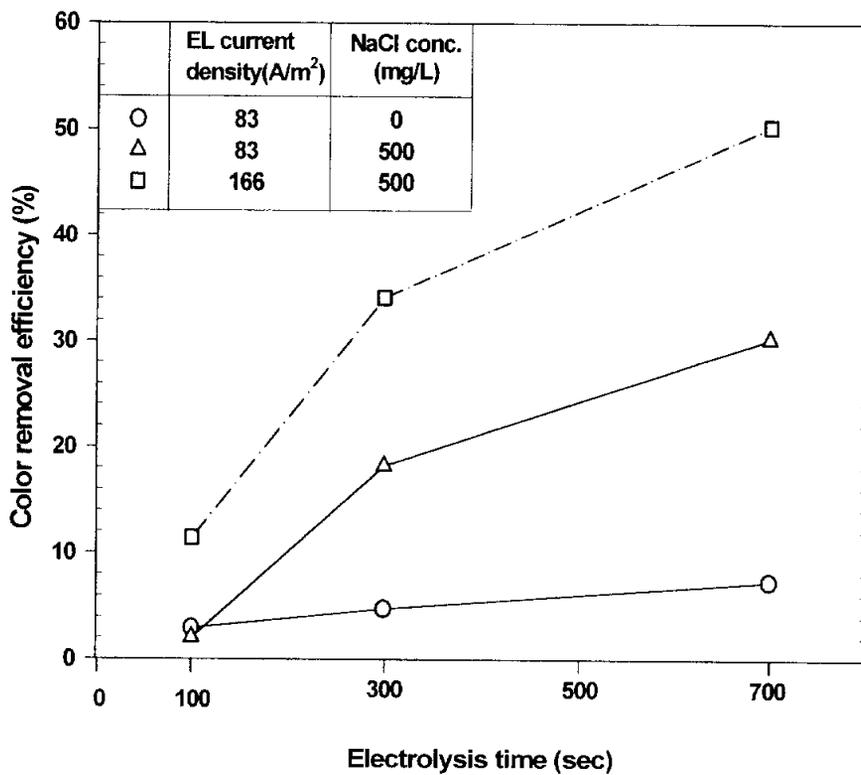


Fig. 22. Effect of electrolysis time in EL on color removal efficiency at different current densities and NaCl concentration.

을 하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 23은 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 경우에 염료의 종류별 전기분해 시간에 따른 색도 제거율을 나타낸 것이다. 전기응집과 자성분리 후 색도 제거율은 Blue RD-400이 97%, 그 외 세 가지 염료에서는 99% 이상의 높은 제거율을 나타내었다. 전기분해를 추가 조합한 결과 분해시간이 경과할수록 Blue RD-400의 색도 제거율은 증가하여 99.8% 까지 향상되었다. 그 외 세가지 염료에서는 분해시간에 따른 변화는 거의 없었으나 색도 제거율이 99.5% 이상으로 높았다. Kim 등[11]의 연구에서는 전기응집만 한 경우 색도 제거율이 Yellow H-4R이 85%, 그 외 세가지 염료는 65% 이내로 낮게 나타났다. 이는 전기응집장치로의 유입 선속도는 거의 같은 범위 내에서 하였으나 본 실험의 전류밀도가 3 ~ 5 배 정도 높아 색도 제거율이 증가한 것으로 보인다. 한편 염색폐수의 색도 제거에는 전기응집 외에 이전부터 생물학적 처리법, activated carbon, lime, hydrogen peroxide를 이용한 화학적 처리법, 흡착, 오존 등이 이용되었으나, 최근에는 Fenton 산화법, 광촉매, 전자빔 등의 방법도 사용되고 있다[89].

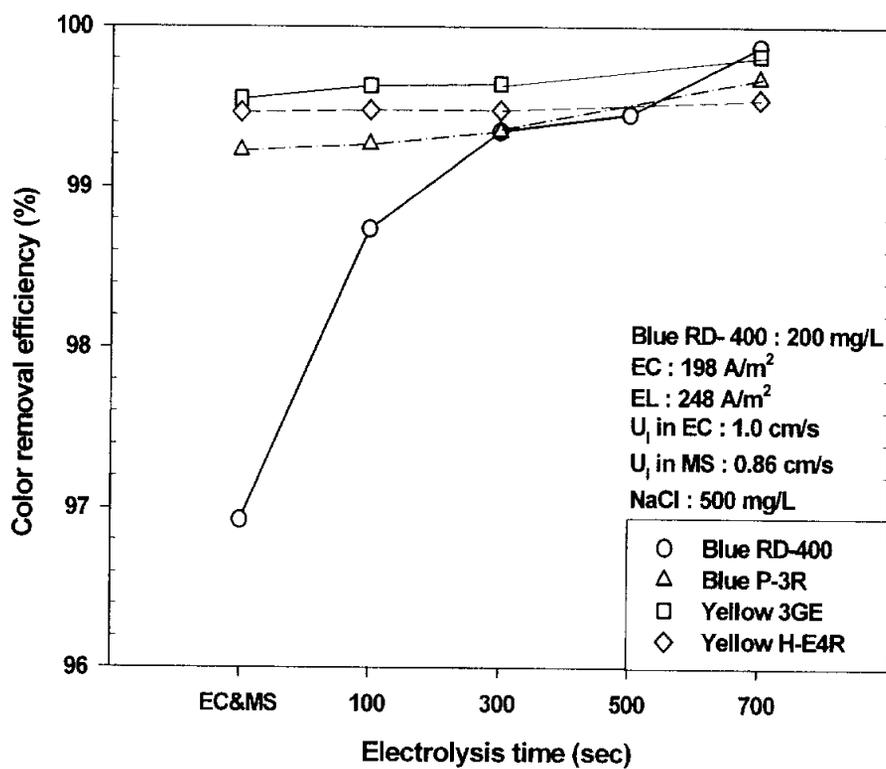


Fig. 23. Effect of electrolysis time and dye species on color removal efficiency.

4-5. 염소 이온 제거

전기분해시 폐수내 전기 전도도를 높여 오염물의 제거효율을 높이고자 전해질로 NaCl을 사용하였다. NaCl 농도가 증가할수록 오염물 제거율이 증가되지만 유용한 농도에는 한계가 있다. 과도한 농도는 오히려 위해를 유발하고 스테인레스 스틸이나 다른 금속표면을 부식시킬 수도 있으며, 고농도로 인하여 좋지 않은 냄새를 유발할 수 있으므로 적절한 양을 사용해야 한다 [90].

Fig. 24는 전기분해 후 처리수내 염소이온의 제거율에 대한 전기분해 시간의 영향을 나타낸 것이다. 전기분해 시간이 증가할수록, NaCl 농도가 낮을수록 처리수내 염소이온 제거율이 증가하였다. 전류밀도 142 ~ 284 A/m²의 범위에서 전기분해 시간이 500초 이상이 되면 약 88 ~ 90 %의 염소이온이 제거됨을 알 수 있었다. 이는 염소이온이 2차 산화제인 HOCl, OCl⁻의 형태로 이온화 반응에 의해 소모되며, 분석하지 않은 다른 종류의 염소화합물과 Cl₂ gas의 발생량이 상대적으로 많은 양을 차지하는 것으로 추정할 수 있다[91]. 향후 염소가스와 기타 화학적으로 생성될 수 있는 염소화합물의 산화성 중간생성물에 대한 분석과 연구가 필요할 것으로 생각된다.

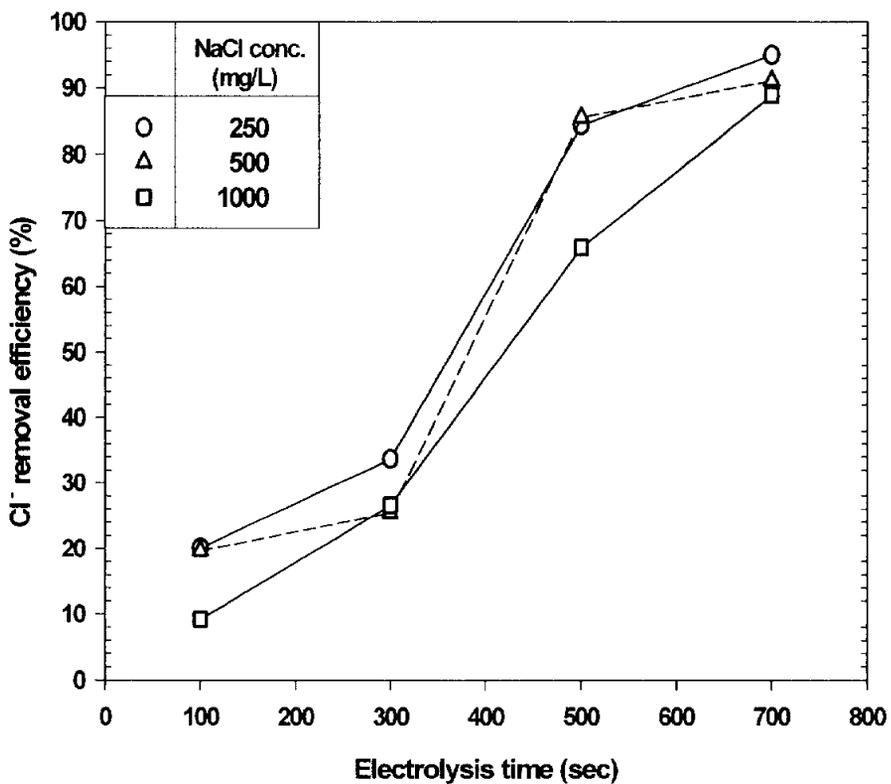


Fig. 24. Effect of NaCl cocentration in EL on Cl^- removal efficiency in the treated water.

4-6. pH의 변화

Fig. 25는 전기응집과 자성분리 후 전기분해를 추가한 경우와 전기분해만의 경우 각 과정에서 pH의 변화를 나타낸 것이다. 염색폐수 원수의 pH는 8.2 ~ 8.46으로 중성 및 염기성을 띠고 있다. 전기응집과 자성분리후 전기분해를 조합한 경우에는 전기응집 후 pH 9.17 ~ 9.28 으로 상승하였고, 자성분리 과정을 거친 처리수는 pH 9.12 ~ 9.28 로 큰 변화가 없었다. 전기분해시 NaCl을 첨가하지 않은 경우와 250 mg/L를 첨가한 경우 분해시간의 변화에 관계없이 pH는 일정하였다. 그러나 NaCl 농도가 500 mg/L 이상에서는 100초 후 pH가 8.47 ~ 8.70으로 급격히 감소했으며 이후 분해시간의 경과에 따라 차츰 감소하여 원수의 pH에 근접해지는 경향을 보였다. 전기응집 과정 중 pH 상승의 주원인은 음극에서 발생하는 수소 기체가 공기중으로 방출하여 폐수 내에 H^+ 의 농도가 떨어지고 OH^- 농도가 상대적으로 증가되기 때문이다. 게다가 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , $HSiO_4^-$, NO_3^- 등의 여러 음이온들이 금속 수화물의 OH^- 와 부분적으로 치환반응을 일으켜, OH^- 를 방출시키는 것도 pH 상승의 원인이 된다[61].

그리고 전기분해만 한 경우, NaCl을 첨가하지 않을 때는 분해시간이 경과하여도 거의 pH 변화가 없었으나 NaCl 농도가 증가하면서 분해시간에 따른 pH의 상승이 뚜렷해졌다. 이는 전해질인 NaCl이 OH^- 이온과 계속적으로 반응함으로써 OH^- 이온을 없애주기 때문이다[61].

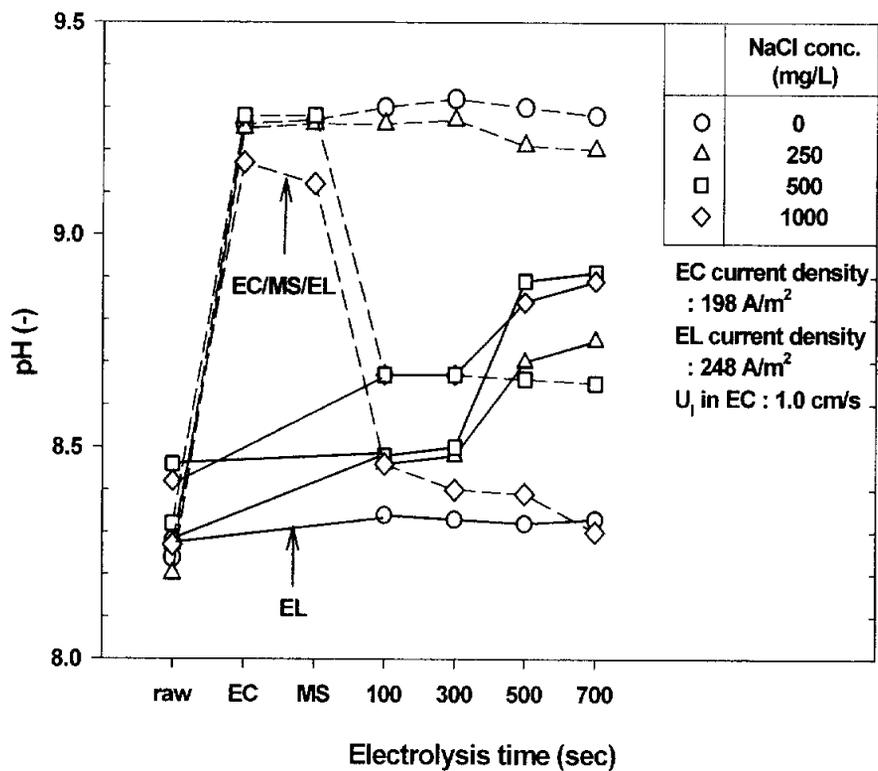


Fig. 25. Effect of NaCl concentration on pH.

4-7. 전기 전도도의 변화

일반적으로 알려진 염색폐수의 전기 전도도는 1000 ~ 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위에 해당되어 비교적 높은 수치이나, 본 실험에서 사용한 합성염색폐수의 전기 전도도는 236 ~ 344 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위로 상대적으로 낮았다. Fig. 26은 pH의 경우와 같이 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 경우와 전기분해만의 경우에 대해 전기분해 시간 및 NaCl 농도에 따른 전기 전도도의 변화를 나타낸 것이다. 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 경우에는 전기응집과 자성분리 후의 전기 전도도가 조금 감소하는 경향을 보였으나 원수의 전기전도도와 유사하였다. 그리고 전기분해시 첨가한 NaCl의 농도에 따라 전기전도도는 크게 상승하였으며 분해시간의 영향은 거의 받지 않았다. 전기분해만의 경우에서도 유사한 경향으로 시간에 따른 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

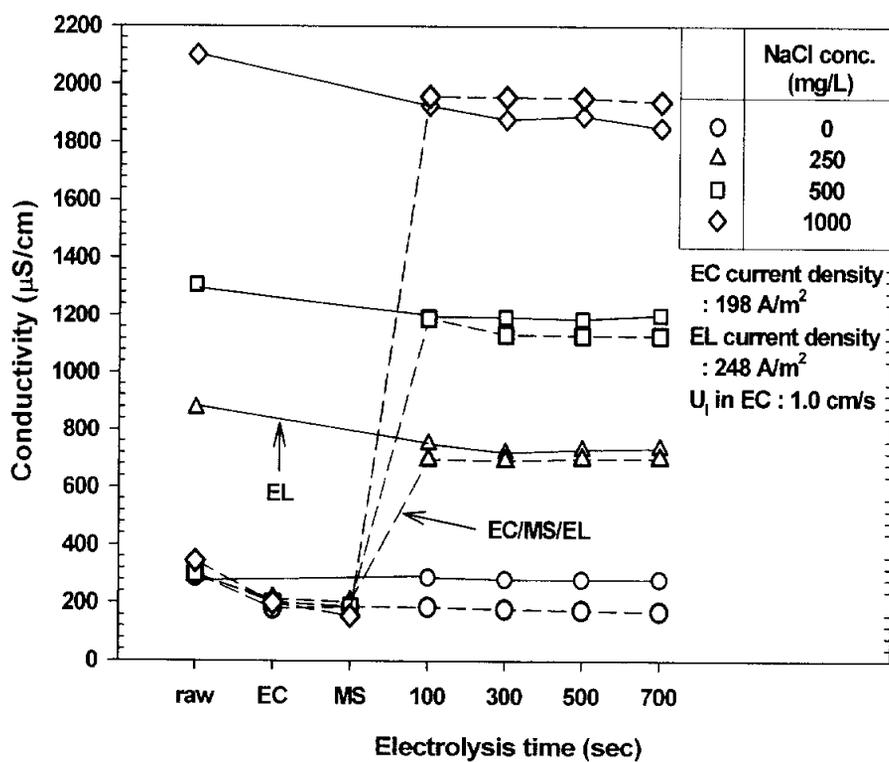


Fig. 26. Effect of NaCl concentration on conductivity.

4-8. 전력 소모량

전기응집 및 분해효율은 COD 조건에서 유기물질 1 kg 감소에 대한 에너지 소모량에 영향을 받으며, 경제적인 면에서 중요한 요소 중의 하나이다. 전력 소모량은 1시간 동안 흘려준 전기량을 일로 나타낸 것으로 전류밀도와 밀접한 관련이 있으며, 전력 소모량은 전류에 비례하여 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 27은 전류밀도와 전기응집 장치로의 유입 선속도에 따른 전력소모량을 나타낸 것으로 전류밀도가 증가할수록 그리고 전기응집 장치로의 유속이 낮아질수록 전력 소모량이 증가하는 경향을 보였다. 전류밀도가 142 A/m^2 에서 284 A/m^2 로 증가함에 따라 소모되는 전력량은 $27 \sim 44 \text{ kWh/m}^3$ 에서 $104 \sim 147 \text{ kWh/m}^3$ 로 크게 증가하였다. 전기응집에서는 주로 철극을 사용하여 Kobya 등[12]은 전력 소모량이 대략 2.27 kWh/m^3 였으며, Larue 등[59]은 $0.46 \sim 4.05 \text{ kWh/m}^3$ 였으며, Kongsricharoern and Polprasert[92]는 $15 \sim 20 \text{ kWh/m}^3$ 로 낮게 나타났다. 따라서 실패수에 비해 전력 소모량이 높게 나타났다. 이는 실제 폐수내 전기전도도는 보통 $1000 \sim 4000 \mu\text{S/cm}$ 로 매우 높아 전기화학반응이 원활하게 일어나기 때문이다 [12]. 전력 소모량은 전류밀도 뿐 아니라 전기응집 장치로의 유입 선속도에 따른 영향도 크게 받았으며, 이는 경제성을 고려할 때 자성분리에서의 플럭의 제거율이 적정수준에서 유지되는 한 낮은 전류밀도에서 높은 유입 선속도로 조업하는 것이 유리하다고 할 수 있다.

Fig. 28은 전기분해의 전류밀도와 NaCl 농도에 따른 전력소모량을 나타낸 것이다. 전류밀도가 83 A/m^2 에서 248 A/m^2 로 증가할 때 전력 소모량은 $365 \sim 1104 \text{ kWh/m}^3$ 에서 $2278 \sim 6718 \text{ kWh/m}^3$ 로 전류밀도가 증가할수록 전력 소모량의 증가폭이 급격히 증가하였다. NaCl 농도가 $0 \sim 1000$

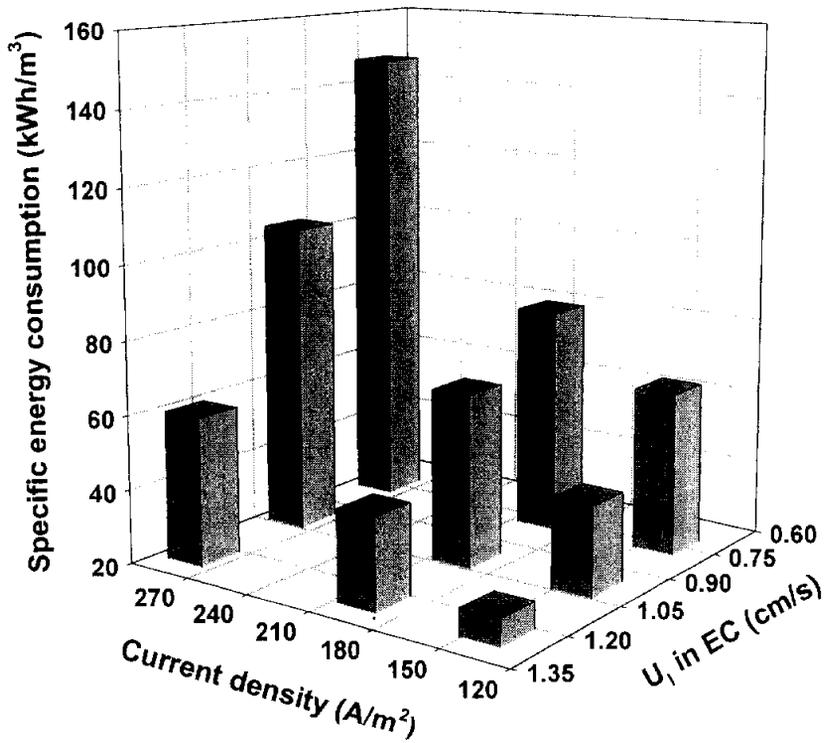


Fig. 27. Effect of current density and linear velocity in EC on specific energy consumption.

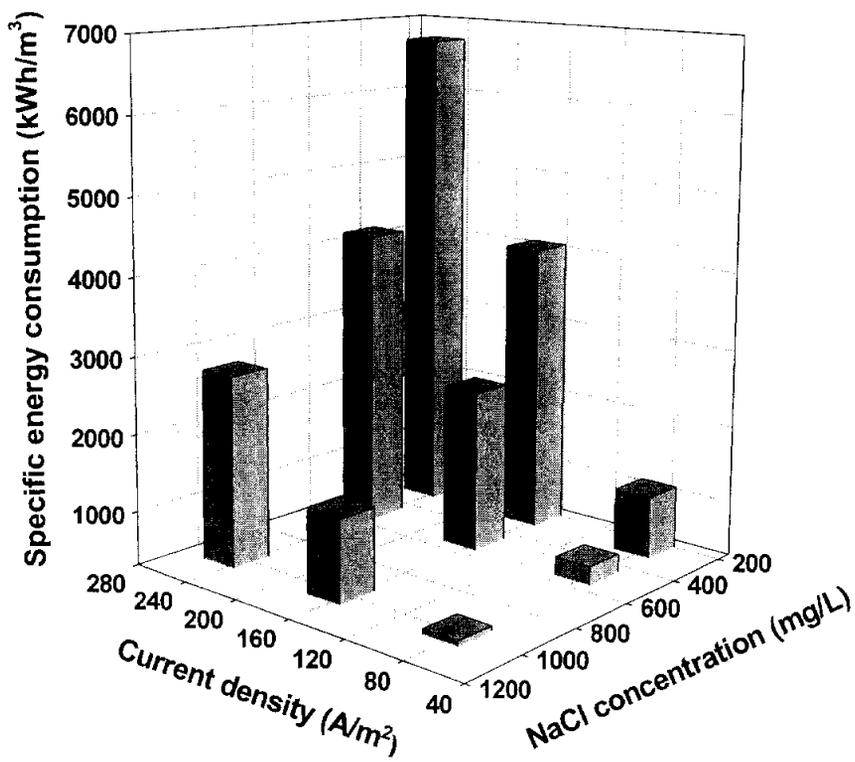


Fig. 28. Effect of current density and NaCl concentration in EL on specific energy consumption.

mg/L로 증가함에 따라 전력 소모량이 감소하였으며, 전류밀도가 증가할수록 감소폭이 크게 나타났다. 이는 전해질 농도가 증가할수록 전기전도도가 증가하기 때문이다. Shen 등[22]은 염색폐수에서 Ti/B-diamond, Ti/Sb₂O₅-SnO₂ 전극을 사용하여 전력 소모량이 9 ~ 18 kWh/m³ 였으며, Jeong[24]은 Ti/IrO₂극을 사용하여 안료 폐수에서 8.1 ~ 65 kWh/m³ 정도로 낮게 나타났다. Lidia 등[51]은 Ti/Pt와 Ti/Pt/Ir 전극을 사용한 피혁폐수의 처리에서 전력 소모량은 14.1 ~ 46.9 kWh/m³로 조사되었다. 전기응집의 경우와 마찬가지로 실험폐수에서 낮음을 알 수 있었다. 본 연구에서는 전기분해의 전력 소모량을 전기응집과 비교했을 때 매우 높게 나타났다. 이는 전기응집에 비해 전류 범위가 2~3배 정도 높으며, batch식으로 되어 있어 반응시간의 증가에 따른 전력 소모량이 크기 때문이다.

Fig. 29는 제거된 COD 량을 기준으로 하여 전력 소모량에 따른 Fe 용출량을 나타낸 것으로, 다음의 Faraday's law에 적용시켜 계산하였다[93].

$$W = \frac{I \times t \times M}{F \times n} \quad (21)$$

여기에서 W : 용출 이온량 (g)

I : 전류 (A)

t : 시간 (s)

M : 원자량 (M = 55.845 g/mol)

n : 전자수 (n = 2)

F : Faraday 상수 (F = 96,500 C/mol)

위의 식(21)에서 알 수 있듯이 전력 소모량이 증가하면 Fe 용출량도 증가한다. 용해성 Fe 전극을 이용한 전기응집 반응에서 Fe 용출량은 전력 소모

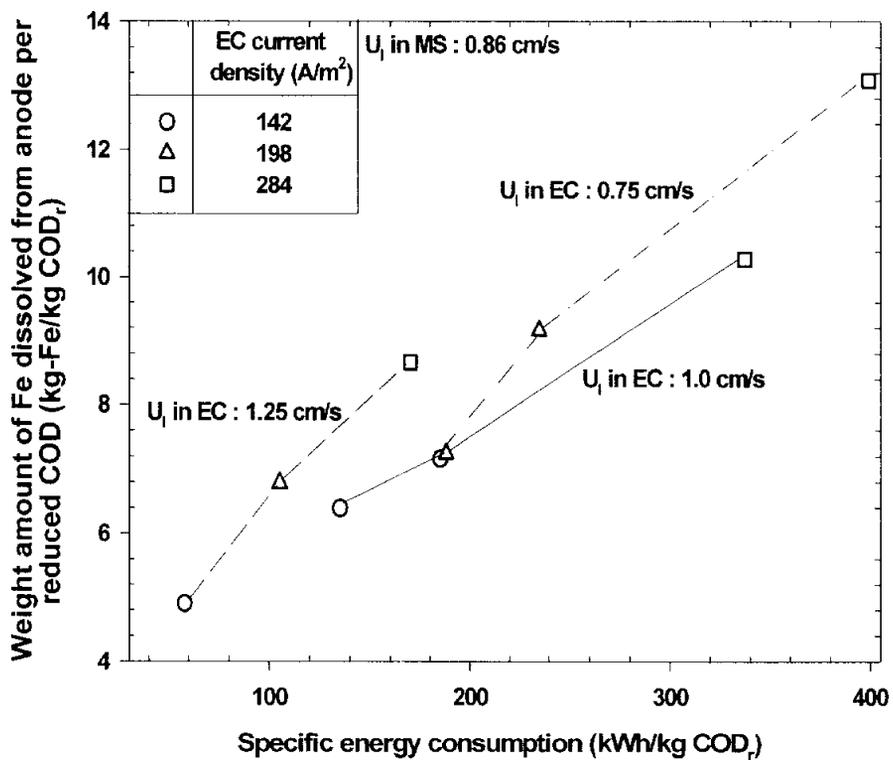


Fig. 29. Effect of specific energy consumption on the weight amount of Fe dissolved from anode per reduced COD.

량과 밀접한 관계가 있으며, Fe 용출량의 계산은 전극 수명에 따른 전극의 교체시기를 결정하는 중요한 항목으로, 이것을 COD 감소량에 대한 비에너지 소모량으로 나타내었다. 비에너지 소모량은 58 ~ 400 kWh/kgCOD_r로 최대일 때 Fe 용출량은 5 ~ 13 kg/kgCOD_r로, COD 1 kg 제거하는데 약 5 ~ 13 kg의 Fe이 용출되어진다고 할 수 있다. Kobya 등[12]은 염색폐수에 Al과 Fe극을 사용하여 전극(Al, Fe)의 용출량은 0.1 ~ 0.4 kg/kgCOD_r로 매우 낮았으며, 비에너지 소모량이 0.5 ~ 3.3 kWh/kgCOD_r로 전극의 용출량과 비에너지 소모량이 낮았다. Vlyssides and Israilides [37]과 Vlyssides 등[94]은 Ti/Pt극을 사용하여 피혁폐수에서는 비에너지 소모량이 대략 200 kWh/kgCOD_r였으며, 생활하수에서는 13 ~ 39 kWh/kgCOD_r 정도였으며, Rao 등[95]은 피혁폐수에 Ti/Pt극, Ti/PbO₂극을 사용하였으며 대략 5.8 kWh/kgCOD_r 정도로 낮게 나타났다. 기존의 연구자들은 대부분 실패수를 대상으로 하였으므로 초기 COD가 500 ~ 3000 mg/L 이상으로 고농도이므로 비에너지 소모량이 상대적으로 낮았음을 알 수 있었다. 본 연구에서 비에너지 소모량이 높게 나타나는 것은 사용되어진 합성염색폐수의 초기 COD가 400 mg/L이내로 실패수에 비해 상대적으로 매우 낮기 때문이다. 그리고 용출되는 금속은 분해반응 뿐 아니라 자연 부식에 의해서도 용출되기 때문에 이론치보다 10 % 정도 많이 용출되는 것으로 알려져 있다. 따라서 전기응집시 발생하는 Fe 용출량을 줄이는 방법을 강구해야 할 것이다.

5. 결론

염색폐수를 대상으로 전기응집 및 자성분리와 전기분해의 조합 공정을 통한 오염물질의 제거에 있어서 최적 운전조건을 찾고자 한 본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 전기응집 과정에서는 전류밀도가 높고 전기응집 장치로의 유입 선속도가 낮을수록, 자성분리 과정에서는 유입 선속도가 낮을수록 부유 고형물, 탁도 및 색도의 제거율이 높았다. 전기분해 과정에서는 전기분해 시간이 길수록, 전해질 농도가 높을수록 색도와 COD 제거율이 증가하였으나, 전해질인 NaCl이 더 큰 영향을 끼치는 것으로 나타났다.
2. SEM을 이용하여 분석한 결과, 전기응집 후 생성되는 응집플럭의 큰 결정성 입자는 마그네타이트였으며 산소와 Fe가 상대적으로 높은 것으로 보아 대부분의 플럭이 철산화물이었다.
3. 첫 번째 운전모드인 전기응집과 자성분리에서 부유고형물(최대 99.9%), 탁도(최대 99.6%), 색도(최대 97.6%)의 제거율은 높았으나, COD(최대 82.2%)의 제거율은 상대적으로 낮은 수치를 나타내었다. 그 이유는 염색폐수에 포함된 용해성 입자가 제거되지 않고 잔존하기 때문으로 여겨진다. 그리고 세 번째 운전모드인 전기분해만의 경우는 COD(최대 35.3%)와 색도(최대 50.3%)의 제거율 모두 낮은 수치를 나타냈으나, 두 번째 운전모드인 전기응집과 자성분리 후 전기분해를 추가한 경우 COD(최대 96.8%)와 색도(최대 99.8%)의 제거율 모두 월등히 높았다. 이는 전기분해만 하였을 경우 폐수내 COD 오염원인 염료, 세정제, 표

백제 등의 용해성 물질의 제거가 어려웠으나, 전기응집, 자성분리와 전기분해를 조합한 시스템에서는 전기응집된 플락을 자성분리로 대부분 제거하며 전기분해의 강력한 산화·환원반응으로 미세한 부유물질 및 난분해성 물질까지 직접 파괴하기 때문이다.

4. 폐수의 초기 pH로는 강산, 강알카리를 제외한 pH 6 ~ 10 이 전기응집과 자성분리나 전기응집과 자성분리 후 전기분해를 추가 조합한 경우 모두에서 COD 제거에 적절한 범위였으며, 폐수의 초기온도가 40℃ 이하에서는 큰 영향을 주지 않았지만 50℃ 이상시 COD 제거율이 감소하는 경향을 보였다.
5. 전기응집 후 응집수의 pH는 원수와 비교하여 약 1 정도 상승했으며 전기응집, 자성분리 후 전기분해의 경우, 전기분해에서 NaCl 농도와 전기분해 시간의 증가는 처리수내 pH의 감소와 전기 전도도의 증가를 가져왔다. 전기분해에 전해질로 사용된 NaCl로 인한 Cl 이온의 80 ~ 90 % 는 전기분해시 제거가 가능하였다.
6. 전력 소모량은 전류밀도가 높아질수록, 전기응집 장치로의 유입 선속도는 낮아질수록 높았으며 284 A/m², 0.75 cm/s의 속도로 전기응집 장치에 유입될 때 143 kWh/m³의 최대 전력소모량을 나타내었다. 전기분해시 전력 소모량은 전류밀도가 높을수록, NaCl 농도가 낮을수록 높았으며, 전기응집과 비교해 보았을 때 매우 낮았다. 이로써 전해질의 농도가 증가할수록 폐수내 전류의 흐름을 원활하게 하여 전력소모량이 감소됨을 알 수 있었다.

본 연구에서 전기응집 및 자성분리와 전기분해를 조합한 공정은 부유 고형물, 탁도, 색도의 제거율이 높은 것은 물론, 전기응집의 한계로 보였던 COD 제거율 80%의 원인물질인 난분해성 오염물을 보다 효과적으로 제거할 수 있어 최대 96.8%의 최종 COD 제거율과 99.8%의 색도 제거율이 달성됨을 확인하였으며, 이 때 총괄체류시간은 약 10~15 분 이내로 타 조합 공정과 비교하여 기술경쟁력의 우위가 확인되었다.

참고문헌

1. J. H. Lim, K. K. Choi, S. H. Lee, G. Y. Lee, Y. R. Lee, S. Y. Kim and J. W. Lee, Theories and Application of Chemical Engineering, **5**, 1469-1472 (1999)
2. S. H. Lin and C. F. Peng, Water Research, **30**, 587-592 (1996)
3. M. Nicolaou and I. Hadjivassilis, Water. Sci. Technol., **25**, 31-35 (1992)
4. R. S. Bejankiwar, Water Research, **36**, 4386-4390 (2002)
5. S. H. Lin and C. D. Kiang, J. Hazar. Mater., **B97**, 159-171 (2003)
6. C. Barrera-Díaz, F. Urena-Nunez, E. Campos, M. Palomar-Pardave and M. Romero-Romo, Radiation and Physics and Chemistry, **67**, 657- 663 (2003)
7. S. H. Lin and M. L. Chen, Desalination, **109**, 121-130 (1997)
8. T. H. Kim, C. H. Park, J. W. Lee, E. B. Shin and S. Y. Kim, Water Research, **36**, 3979-3988 (2002)
9. M. J. Kim, A Study on the Effective Treatment of Heavy Metals in Wastewater by Electrocoagulation, Dept. of Environ. & Public Health, Seoul Nat'l Univ. (1998)
10. Y. G. Kim and M. Y. Oh, Environmental Engineering Research, **2**, 1429-1436 (2000)
11. T. H. Kim, C. H. Park, E. B. Shin and S. Y. Kim, Desalination, **150**, 165-175 (2002)
12. M. Kobya, O. T. Can and M. Bayramoglu, J. Hazar. Mater., **B100**, 163-178 (2003)

13. O. T. Can, M. Bayramoglu and M. Kobya, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3391-3396 (2003)
14. N. Daneshvar, H. Ashassi-Sorkhabi and A. Tizpar, *Separation and Purification Technology*, **31**, 153-162 (2003)
15. S. H. Lin and C. F. Peng, *Water Research*, **28**, 227-282 (1994)
16. A. Gürses, M. Yalçın and G. Doğar, *Waste Management*, **22**, 491-499 (2002)
17. L. Szpyrkowicz, *Annali di Chimica*, **92**, 1025-1034 (2002)
18. J. S. Do and M. L. Chen, *J. Applied Electrochemistry*, **24**, 785-790 (1994)
19. N. Mameri, A. R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib and B. Bariou, *Water Research*, **32**, 1604-1612 (1998)
20. L. Ming, S. R. Yi, Z. J. Hua, B. Y. W. Lei, L. Ping and K. C. Fuwa, *Fluoride*, **20**, 54-63 (1987)
21. C. J. Huang and J. C. Liu, *Water Research*, **33**, 3403-3412 (1999)
22. F. Shen, X. Chen, P. Gao and G. Chen, *Chemical Engineering Technology*, **58**, 987-993 (2003)
23. C. T. Tsai, S. T. Lin, Y. C. Shue and P. L. Su, *Water Research*, **31**, 3073-3081 (1997)
24. J. S. Jeong, Department of Environmental and Civil Engineering graduate school, Kyungsung University (2002)
25. J. Dziejewski, S. Marczak, E. Nuttall and W. Smith, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **412**, 509-516 (1996)
26. R. R. Renk, 3rd Annual Conference & Exhibition Proceedings, Colorado Hazardous Waste Management Society (1989)

27. L. L. Chen and S. H. Lin, *Chemosphere*, **54**, 235-242 (2004)
28. R. R. Renk, *Energy Process*, **4**, 205-208 (1988)
29. C. Tsouris, D. W. DePaoli, J. T. Shor, M. Z. C. Hu and T. Y. Ying, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **177**, 223-233 (2001)
30. S. H. Shin, Department of Chemical Engineering graduate school, Pukyong National University (2002)
31. C. J. Israilides, A. G. Vlyssides, V. N. Mourafeti and G. Karvouni, *Bioresource Technology*, **61**, 163-170 (1997)
32. G. Chen, E. A. Betterton and R. G. Arnold, *J. Applied Electrochemistry*, **29**, 961-970 (1999)
33. S. Chou, Y. H. Huang, S. N. Lee, G. H. Huang and C. Huang, *Water Research*, **33**, 751-759 (1999)
34. C. Shengli and S. Mark, *Electrochimica Acta*, **44**, 4773-4780 (1999)
35. L. R. Czarnetzki and L. J. J. Janssen, *J. Applied Electrochemistry*, **22**, 315-324 (1992)
36. C. J. Israilides, A. G. Vlyssides, V. N. Mourafeti and G. Karvouni, *Bioresource. Technology*, **61**, 163-170 (1997)
37. A. G. Vlyssides and C. J. Israilides, *Environ. Pollut.*, **97**, 147-152 (1997)
38. A. G. Vlyssides, D. Papaioannou, M. Loizidou, P. K. Karlis and A. A. Zorpas, *Waste Management*, **20**, 569-574 (2000)
39. E. Brillas, J. C. Calpe and J. Casado, *Water Research*, **34**, 2253- 2262 (2000)
40. Z. Sibel, Y. Birgul, E. Mermec and G. Hasan, *Water Research*, **32**, 579-586 (1998)

41. A. G. Vlyssides, M. Loizidou, P. K. Karlis, A. A. Zorpas and D. J. Papaioannou, *J. Hazard. Mater.*, **B70**, 41-52 (1999)
42. M. S. Han, H. S. Lee and J. K. Kim, *Environmental Engineering Research*, **20**, 875-884 (1998)
43. L. C. Chiang, J. E. Chang and S. C. Tseng, *Water Research*, **29**, 671-678 (1995)
44. C. Christos, *Environmental Oriented Electrochemistry*, Sequerira, C. A. C.(Ed.), 77-102 (1994)
45. C. Feng, N. Sugiura, S. Shimada and T. Maekawa, *J. Hazard. Mater.*, **B103**, 65-78 (2003)
46. M. Panizza, C. Bocca and G. Cerisola, *Water Research*, **34**, 2601-2605 (2000)
47. E. Fokedey and A. Vanlierde, *Water Research*, **36**, 4169-4175 (2002)
48. T. H. Kim, C. H. Park, E. B. Shin and S. Y. Kim, *Desalination*, **155**, 59-65 (2003)
49. K. Vijayaraghavan, T. K. Ramanujan and N. Balasubramanian, *J. Environmental Engineering*, **9**, 887-891 (1998)
50. Y. M. Awad and N. S. Abuzaid, *Separation and Purification Technology*, **18**, 227-236 (2000)
51. S. Lidia, N. Jeremi and Z. G. Francesco, *Water Research*, **29**, 517- 524 (1995)
52. P. Canizares, J. A. Dominguez, M. A. Rodrigo, J. Villasenor and J. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3779-3785 (1999)
53. J. W. Kim and S. M. Park, *J. Electrochemical Society*, **146**, 1075-1080 (1999)

54. N. P. Gnusin, L. I. Zabolotskaya and N. V. Vitul'skaya, *Soviet J. Water Research*, **12**, 43-52 (1985)
55. C. Y. Hu, S. L. Lo and W. H. Kuan, *Water Research*, **37**, 4513-4523 (2003)
56. L. C. Chiang, J. E. Chang and S. C. Tseng, *Water Science Technology*, **36**, 123-130 (1997)
57. L. Szpyrkowicz, G. H. Kelsall, S. N. Kaul and Marco De Faveri, *Chemical Engineering Science*, **56**, 1579-1586 (2001)
58. M. J. Matteson, R. L. Dobson, R. W. Glenn, N. S. Kukunoor, W. H. Waits and E. J. Clayfield, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **104**, 101-109 (1995)
59. O. Larue, E. Vorobiev, C. Vu and B. Durand, *Separation and Purification Technology*, **31**, 177-192 (2003)
60. M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga and D. L. Cocke, *J. Hazar. Mater.*, **B84**, 29-41 (2001)
61. K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, "Environmental Electrochemistry", Academic Press, Chapter 5 (1997)
62. L. C. Chiang, J. E. Chang, and T. C. Wen, *Water Research*, **36**, 671-678 (1995)
63. L. C. Chiang, J. E. Chang, and T. C. Wen, *J. Environ. Sci. Health*, **A30**, 753-771 (1995)
64. F. Goodridge and K. Scott, *Electrochemical Process Engineering-A Guide to the Design of Electrolytic Plant*, Plenum press, 17-76 (1995)
65. A. Svenson, A. S. Allard and M. Ek, *Water Research*, **37**, 4433-4443 (2003)

66. K. H. Choo and S. K. Kang, *Desalination*, **154**, 139-146 (2003)
67. F. Rozada, L. F. Calvo, A. I. García, J. Martín-Villacorta and M. Otero, *Bioresource Technology*, **87**, 221-230 (2003)
68. A. G. Espantaleón, J. A. Nieto, M. Fernández and A. Marsal, *Applied Clay Science*, **29**, 1-6 (2003)
69. H. Katsumata, S. Kaneco, K. Inomata, K. Itoh, K. Funasaka, K. Masuyama, T. Suzuki and K. Ohta, *J. Environmental Management*, **69(2)**, 187-191 (2003)
70. S. Babel and T. A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater.*, **B97**, 219-243 (2003)
71. K. O. Agenson, J. I. Oh and T. Urase, *J. Membrane Science*, **20**, 1-13 (2003)
72. A. I. Schäfer, M. Mastrup and R. Lung Jensen, *Desalination*, **147**, 243-250 (2002)
73. W. T. Lee, S. T. Kang and H. S. Shin, *J. Membrane Science*, **216**, 217-227 (2003)
74. S. S. Madaeni and Y. Mansourpanah, *Filtration & Separation*, **40**, 40-46 (2003)
75. K. Madwar and H. Tarazi, *Desalination*, **152**, 325-332 (2002)
76. P. A. Augusto, P. Augusto, T. Castelo Grande, *Minerals Engineering*, **15**, 35-43 (2002)
77. Ministry of Science & Technology, *Foreign Science & Technology Trends*, **344** (1998)
78. S. Kurinobu and S. Uchiyama, *IEEE Transactions on Magnetics*, **18(6)**, 1526-1528 (1992)
79. N. Karapinar, *Int. J. Mineral Processing*, **71**, 45-54 (2003)

80. Y. Wong, E. Forssberg and R. J. Pugh, *Minerals Engineering*, **6**, 537-546 (1993)
81. Y. Terashima, H. Ozaki and M. Sekine, *Water Research*, **20**, 537-545 (1986)
82. Y. H. Kim, P. M. Yeo, S. H. Shin, K. H. Suh, H. G. Kim and C. S. Oh, *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 739-744 (2000)
83. Y. H. Kim, P. M. Yeo, K. H. Suh, H. G. Kim, U. C. Chung and S. H. Kim, *J. Korean Fish. Soc.*, **32**, 649-653 (1999)
84. Y. H. Kim, K. H. Suh and C. S. Oh, *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 277-281 (2000)
85. S. Song, S. Lu and A. Lopez-Valdivieso, *Minerals Engineering*, **15**, 415-422 (2002)
86. The Japan Society of Industrial Machinery Manufactures, *Introduction of Japanese Advanced Environmental Equipment*, **171** (1996)
87. D. Pletcher and F. C. Walsh, *Blackie Academic & Professional* (1993)
88. Z. Shen, W. Wang, J. Jia, J. Ye, X. Feng and A. Peng, *J. Hazard. Mater.*, **B84**, 107-116 (2001)
89. A. Gurses, M. Yalcin and C. Dogar, *Waste Management*, **22**, 491-499 (2002)
90. B. K. Korbahiti and A. Tanyolac, *Water Research*, **37**, 1505-1514 (2003)
91. S. H. Lin, C. T. Shyu and M. C. Sun, *Water Research*, **32**, 1059-1066 (1998)
92. N. Kongsricharoern and C. Polprasert, *Water Research*, **31**, 109-117 (1995)
93. L. Szpyrkowicz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **90**, 1025-1034 (2002)
94. A. G. Vlyssides, P. K. Karlis, N. Rori and A. A. Zorpas, *J. Hazard.*

Mater., **B95**, 215-226 (2002)

95. N. N. Rao, K. M. Somasekhar, S. N. Kaul and L. Szpyrkowicz, J. Chem. Technol. Biotechnol., **76**, 1124-1131 (2001)

Appendix A. 연구 목록

1. 정기학술지 논문

- 1) Combined Performance of Electrocoagulation and Magnetic Separation Process for Treatment of Dye Wastewater
<Su-Hee Shin, Yong-Ha Kim, **Su-Kyong Jung**, Kuen-Hack Suh, Shin-Gyung Kang, Sun-Kwang Jeong and Hang-Goo Kim>
The Korean J. of Chemical Engineering (2004, 게재 예정)

2. 학술발표회 논문

- 1) 전기응집과 전기분해 조합시스템에 의한 폐수내 오염물 제거
<정수경, 김용하, 서근학>
'03 춘계 한국 화학공학회 학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 9(1), 637~640, 2003
- 2) 염색폐수의 처리에서 전기화학적 조합 시스템의 평가
<정수경, 김용하, 서근학, 정종식>
'03 추계 한국 화학공학회 학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 9(2), 2209~2212, 2003
- 3) Performance of the combined electrocoagulation and magnetic separation processes for treatment of dye wastewater
<Su-Hee Shin, Yong-Ha Kim, **Su-Kyong Jung**, Kuen-Hak. Suh, Sin-Gyong Kang and Hang-Goo Kim>
Proceeding for the 8th Asian Conference on Fluidized-Bed and Three-Phase Reactors, 353-359 (2002, Thailand)

4) 하수 슬러지를 이용 제조한 벽돌의 특성

<신수희, 김용하, 정수경, 김랑희>

'01 춘계 한국 화학공학회 학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 7(1),
1513~1516, 2001

5) 자성 유체분리를 이용한 폐수 처리

<김용하, 신수희, 정수경, 김랑희, 서근학>

'01 춘계 한국 화학공학회 학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 7(1),
1485~1488, 2001

감사의 글

대학원 2년의 기간은 지금까지 살아온 날들 중 어떻게 보면 가장 기억에 남는 기간이 될 것 같습니다. 여러 가지 면에서 도움을 주신 김용하 교수님께 진심으로 감사드립니다. 같은 건물이 아니어서 자주 뵙지는 못했지만 항상 편안하게 대해주시는 서근학 교수님, 5공학관에서 항상 같이 생활하면서 정이 많이 든 이경범 교수님과 임준혁 교수님, 그 외 화학공학과 모든 교수님들께 감사드립니다.

그리고 우리 분체 공학 연구실과 함께한 선배, 동기, 후배들에게도 고마운 마음을 전합니다. 특히, 대학원 생활 2년간을 함께 지낸 정태량 호수, 태완이 옆에서 정말 큰 힘이 되었단다. 그리고 어른스럽지만 애교 많은 홍준이, 성실하며 멋쟁이인 근수, 귀엽고 착한 우리방 막내 준석이, 졸업해도 정말 잊지 못할 것 같다. 너네들이 모두 함께 해주어서 내 대학원 생활이 정말 즐거웠던 거 같다. 좋은 충고 많이 해주신 만식이 선배, 그리고 성우 선배, 지치고 힘들 때 항상 힘이 되어주었던 세란이 언니, 그리고 후배들 잘 챙기려고 애쓰는 정식이 선배와 창근이 선배, 그리고 학과 사무실의 박 선생님과 김 선생님(진희), 그동안 여러모로 고맙습니다.

그리고 내가 이 세상에서 가장 사랑하는 내 친구들 화영이, 경아, 희정이 너희들이 있어서 2년간 잘 버틸 수 있었던 거 같다. 앞으로는 내가 더 잘 할게. 논문 실험할 때 여러 가지 면에서 도움을 많이 주신 육성화학의 정종식 차장님께 특별히 감사드립니다.

그리고 항상 곁에 있어 힘이 되어준 오빠에게 감사하는 마음을 전합니다.

마지막으로 부모님께 감사의 말씀을 올립니다. 끝까지 포기하지 않고 대학원 과정을 마칠 수 있었던 것은 뒤에서 묵묵히 바라보시고 힘을 주셨기에 제가 오늘 이 자리에 설 수 있었습니다.

모든 분들께 감사드립니다.

2004. 1.

정 수 경 드림