

工學碩士 學位論文

전기응집과 자성 유체분리를 이용한
염색폐수의 처리

指導教授 金 容 河

이 論文을 工學碩士 學位論文 提出함



2002年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

申 秀 希

申秀希의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月 26日

主

審 工學博士 徐 根 學



委

員 工學博士 任 竣 熾



委

員 工學博士 金 容 河



100%, that of COD was relatively low and only 80% at most. Slight increases in pH and electric conductivity were observed after EC. Because the energy consumption and the amount of Fe dissolved from anode also increase by the high electric current and low liquid superficial velocity in EC, a certain measure is needed to meet this situation.

It can be concluded that a combined system of EC and MFS is a powerful one that is highly effective for treating dye wastewater and can replace other chemical methods.

목차

1. 서론	1
2. 이론적 고찰	4
2-1. 전기응집	4
2-2. 자성 유체분리	11
3. 실험 장치 및 방법	15
3-1. 실험장치	15
3-1-1. 전기응집 장치	15
3-1-2. 자성 유체분리 장치	15
3-2. 시료 및 물성	19
3-3. 실험방법	21
3-3-1. 전기응집	21
3-3-2. 자성 유체분리	21
3-3-3. 분석방법	23
4. 실험 결과 및 고찰	25
4-1. 전기 응집 플럭의 특성	25
4-2. 부유 고형물과 탁도의 제거	30
4-2-1. 전기응집의 영향	30
4-2-2. 자성 유체분리의 영향	38
4-3. 색도의 제거	41
4-3-1. 전기응집의 영향	41

Dye wastewater treatment using Electrocoagulation and Magnetic Fluid Separation

Su hee Shin

Department of Chemical Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In this study, a system which combined electrocoagulation(EC) and magnetic fluid separation(MFS) has been presented as a new technology for treating wastewater, and its application to the dye wastewater has been examined. EC is based on the fact that metal ions dissolved from anode(+) are electrochemically combined with dissolved organics or colloidal particles and then form metal hydroxide flocs. Furthermore the flocs which are dissolved from Fe anode became magnetized during coagulation reaction. For this reason, the electrocoagulated flocs can be removed by magnetic fluid separation. In magnetic fluid separation, the flocs are moved to magnets installed along the wall of reaction tube and finally captured by the magnets.

In the test run, the effects of operating parameters on the removal of the flocs have also been investigated. The concentration of SS, turbidity, color and COD removal efficiency improved with an increase in electric current up to about 15A and with a decrease in superficial liquid velocity in EC and MFS. While the removal efficiencies of SS (max 99%), turbidity (max 98%), and color (max 96%) were approached about

4-3-2. 자성 유체분리의 영향	43
4-4. COD의 제거	45
4-4-1. 전기응집의 영향	45
4-4-2. 자성 유체분리의 영향	48
4-5. 입도의 변화	50
4-6. pH의 변화	52
4-7. 전기 전도도의 변화	54
4-8. 전력 소모량과 Fe 용출량	56
5. 결론	62
참고문헌	64
Appendix A. 연구 목록	I

List of tables

Table 1. Electrocoagulation and the following processes	10
Table 2. Characteristics of dye wastewater sample	20
Table 3. Analytical method and instruments	24

List of figures and photos

Fig. 1. Schematic diagram of the studying strategy	3
Fig. 2. Principles of magnetic fluid separation	14
Fig. 3. Schematic diagram of the single electrocoagulation unit	16
Fig. 4. Schematic diagram of the electrocoagulation process	17
Fig. 5. Schematic diagram of the magnetic fluid separation process	18
Fig. 6. Schematic diagram of continuous process	22
Fig. 7. Magnetization curves of Fe-based powder (magnetic) and Al-based powder (non-magnetic)	29
Fig. 8. Effect of electric current and linear velocity in EC on the concentration of SS in the electrocoagulated water	31
Fig. 9. Effect of electric current and linear velocity in EC on the turbidity in the electrocoagulated water	32
Fig. 10. Effect of electric current on SS removal efficiency	33
Fig. 11. Effect of electric current on turbidity removal efficiency	34
Fig. 12. Effect of electric current and linear velocity in EC on the concentration of SS in the treated water	35
Fig. 13. Effect of electric current and linear velocity in EC on the turbidity in the treated water	36
Fig. 14. Effect of superficial liquid velocity in MFS on SS removal efficiency	39
Fig. 15. Effect of superficial liquid velocity in MFS on turbidity removal efficiency	40
Fig. 16. Effect of electric current on color removal efficiency	42

Fig. 17. Effect of superficial liquid velocity in MFS on color removal efficiency	44
Fig. 18. Effect of electric current on COD removal efficiency	46
Fig. 19. Relationship between concentration of SS and COD & turbidity in the treated water	47
Fig. 20. Effect of superficial liquid velocity in MFS on COD removal efficiency	49
Fig. 21. Particle size distribution of raw and treated water	51
Fig. 22. Effect of electric current on pH	53
Fig. 23. Effect of electric current on electric conductivity	55
Fig. 24. Effect of electric current and linear velocity in EC on voltage	57
Fig. 25. Effect of electric current and linear velocity in EC on specific energy consumption	58
Fig. 26. Effect of specific energy consumption on the weighted amount of Fe dissolved from anode	60
Photo 1. Comparison of the difference in magnetic susceptibility of floc according to electric current	26
Photo 2. Comparison of microphotograph of floc	27

1. 서론

최근 들어 염색폐수의 환경오염으로 인해 국내외적으로 광범위하게 문제가 야기되고 있다. 국내에서도 급속한 산업발전과 함께 환경오염에 대한 관심이 고조되면서 염색폐수의 처리문제가 중요한 현안으로 대두되고 있다. 염색과 관련된 국내 섬유산업의 업체수는 전국 폐수배출업소의 4.9 %에 불과하나, 폐수배출량은 전국에서 배출되는 폐수배출량의 6.5 %로, BOD 부하량으로 환산해 보면 식품 가공공업 다음으로 다량 배출되어 전 산업체에서 발생하는 양의 28.5 %를 점유하고 있다. 그런데 유기성폐수를 배출하는 일반 산업과 달리 염색폐수 중에는 각종 염료성분과 PVA(poly vinyl alcohol) 등의 조염제, 계면활성제 및 호료등 난분해성 물질들이 함유되어 있다. 또한 시대별 유행에 따라 염색공정별로 폐수배출량이나 성상이 다르고, 높은 건뢰도를 갖는 반응성 염료의 끊임없는 개발과 사용으로 인하여 배출되는 폐수의 처리에 어려움이 가중되고 있다[1].

국내에서는 현재 염료, 염색, 제지 공업과 같은 유색폐수의 물리화학적 처리 시에 알루미늄염 및 철염계와 같은 무기 응집제를 사용한 전처리 후 활성 슬러지 공정으로 후처리하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 이들 방법은 무기 응집제들의 유기물질 및 색도의 제거능력에 한계, 폐수 수질 변동에 따른 대응력 취약, 난분해성 물질의 제거를 위한 기술이 미흡하고, 포기조용적 과대와 bulking 현상이 발생하는 문제점으로 처리수 수질이 배출수의 허용기준을 초과하는 경우가 있다. 또한 장래에 배출수의 기준이 점차 강화될 경우에 기존 폐수처리시설에 2차적인 타 공정을 설치해야 하는 등 시설의 개선을 필요로 하게 된다. 특히, 고농도 응집제를 사용한 응집공정은 또 다른 오염물질을 배출한다는 점에서 비환경적이라 할 수 있다.

최근에는 화학 응집제의 투입 대신 전기적 응집을 통해 플락을 형성시킴으로써 화학약품으로 인한 2차 오염을 방지할 수 있는 전기응집(Electrocoagulation : EC)이 폐수처리의 신 공정으로 대두되고 있다. 전기응집은 그 적용범위가 비교적 광범위하여 염색폐수 뿐 아니라 중금속, 유분, 박테리아가 섞인 복합성 폐수에도 효과적이다. 또한 외국에는 이러한 장점을 이용하여 전기응집 처리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이를 응용한 폐수 처리장도 운영되고 있다[2-3]. 기본적으로 전기 응집된 플락은 부상, 침전 등의 방법을 통해 제거되고 있지만, 부상을 통한 플락의 제거에는 오염물이 부착된 일부 큰 플락이 H_2 와 O_2 와 같은 가스에 부착되지 못하고 침전되는 현상이 나타나며, 침전을 통한 제거에는 처리시간이 길어지는 단점을 지니고 있다. 때문에 전기응집을 이용한 폐수처리 방법의 활성화를 위해서는 기존의 문제점을 극복한 새로운 후속 공정 개발이 요구된다. 이에 본 연구에서는 전기응집된 플락이 하나의 용액내 분산된 분체로 이들이 자성을 띠게 되면 자석에 당겨진다는 물성을 이용하여, 자성 유체분리 공정을 적용시켜 보았다. 자성 유체분리는 폐수내 부유 고형물의 제거 방법의 하나로 부유 고형물과 자성 미분체간의 van der Waals 힘이나 정전기력과 같은 인력에 의해 자성플락을 형성시키고 이를 흐름관의 외벽에 설치한 자석쪽으로 이동시켜 포집 분리하는 방식으로 폐수 내 부유 고형물을 효율적으로 그리고 간단하게 제거하는 방식이다[4].

본 연구에서는 폐수처리의 새로운 방법으로 전기응집과 자성 유체분리법을 조합한 시스템을 적용하여, 염색 폐수를 대상으로 본 시스템의 적용 가능성과 플락의 제거에 대한 전류의 세기, 전기응집 장치로의 유입 선속도, 자성 유체분리의 공탐액체 속도의 변화 등 조업변수의 영향을 규명하고자 한다. 연구에 대한 대략적인 전개 방향과 내용을 Fig. 1에 도시하였다.

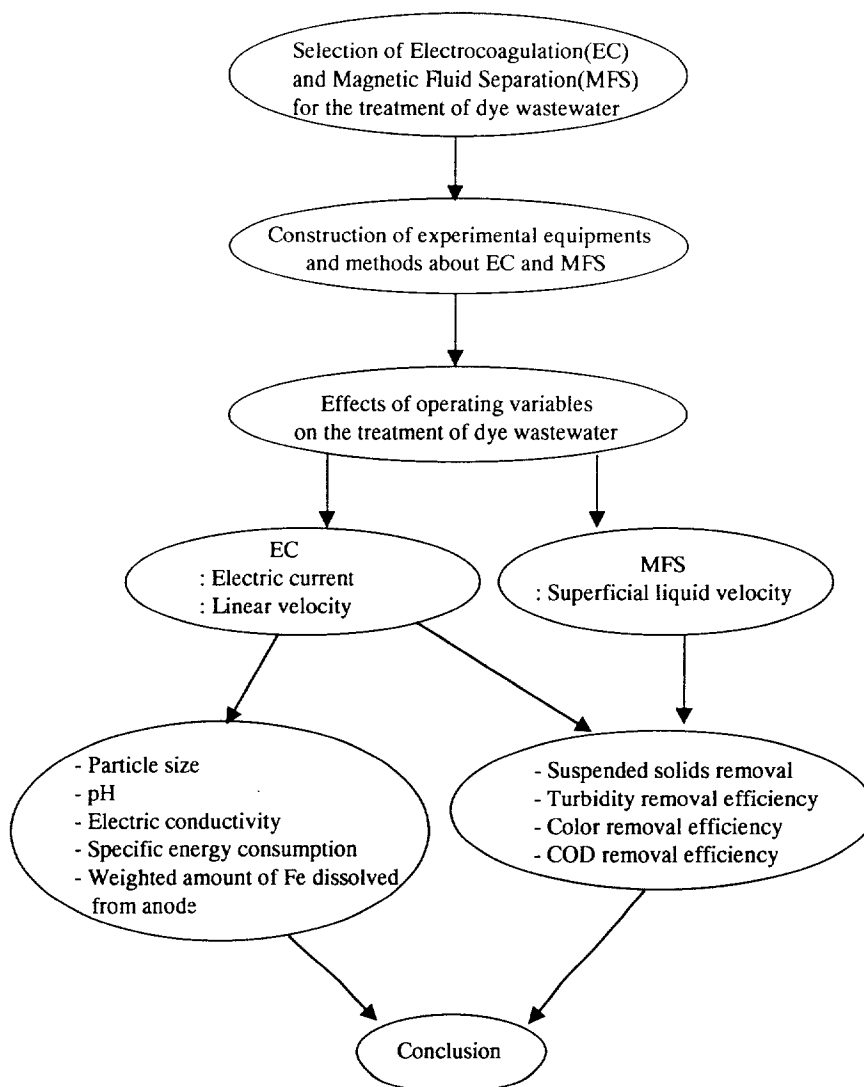


Fig. 1. Schematic diagram of the studying strategy.

2. 이론적 고찰

2-1. 전기응집

전기 화학적 폐수처리 방법은 1889년 영국에서 최초로 개발된 후, 1909년 미국에서 Al과 Fe극을 이용한 전기분해를 통해 폐수를 처리하는 방법에 관한 특허가 출시되면서 상업화 단계에 접어들게 되었다. 1946년에 Al 전극을 이용한 음용수의 정화, 1956년에 Fe 전극을 이용한 강물의 처리 등 점차 그 활용범위가 확대되었지만, 전기 화학적 방법의 적용 초기 시절에는 비교적 높은 시설 투자비로 인하여 한정된 분야에만 사용되는 등 그 활용범위가 제한적이었다. 하지만 최근 들어서 폐수의 배출기준 강화와 환경보존에 대한 관심의 증가로 인해 각광받는 분야로 대두되고 있으며, 그 적용분야도 다양해지고 있는 추세이다[5].

일반적인 화학응집과 전기응집을 비교하자면 우선, 화학응집(Chemical coagulation)은 화학 응집제를 이용하여 콜로이드 부유 입자와 반대전하를 띠는 입자의 상호 충돌에 의해 표면 전하를 중화시켜 덩어리로 만들어 침전시키는 것인데, 가장 널리 사용되는 응집제는 Alum($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)이다.

이에 반해 전기응집(Electrocoagulation)은 폐수 내에 전류를 부과하여 부유입자, 에멀전화된 입자, 불용성 입자들을 불안정시키는 방법이다. 전기화학적 반응에 의해 양극의 용해성 전극이 산화되어 금속의 양이온이 생성되고 전기장과 농도 구배에 의해서 대류·확산되어 용존 유기물 또는 콜로이드성 입자들과 전기적으로 결합하여 중성화되어 응집·침전되는 원리를 지니고 있다[6-7].

응집반응의 메카니즘은 전기적 충돌에 의해 안정화되어 있는 콜로이드 입자의 표면전하를 감소시킨 후 van der Waals 힘과 같은 충분한 힘으로 당겨 서로 뭉치게 하는 것으로, 표면전하의 감소는 반대전하를 지닌 전해질의 존재하에 전기적 이중층의 반발력의 감소로 일어난다[8].

현재 알려진 전기 화학적 폐수처리방법은 전기적 응집(Electrocoagulation), 전기적 부상(Electroflotation), 전기적 산화(Electrooxidation), 표면 흡착(Surface complexation), 정전기적 인력(Electrostatic attraction), 화학적 전환(Chemical modification), 화학적 침전(Chemical precipitation)등이다[3].

전기응집 공정의 장점과 단점을 정리하면 아래와 같다[8].

우선 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 H_2 기포에 의해 오염물질이 위로 부상되어 쉽게 농축시켜 제거할 수 있다.
- ⑨ 전기응집 과정은 전기적으로 통제가 가능하므로, 다른 유지 장치가 필요 없다.
- ⑩ 전기응집 공정은 태양열을 이용하여도 충분히 가동되기 때문에 전력이 공급되지 않는 시골에서도 사용 가능하다.

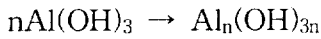
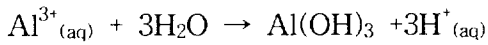
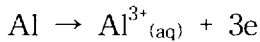
단점은

- ① 용해성 전극이 산화되어 폐수에 용출되기 때문에 처리수내의 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 양극(anode)로 사용하며[9-10], 이들 전극에서 일어나는 반응을 정리해 보면 다음과 같다 [8].

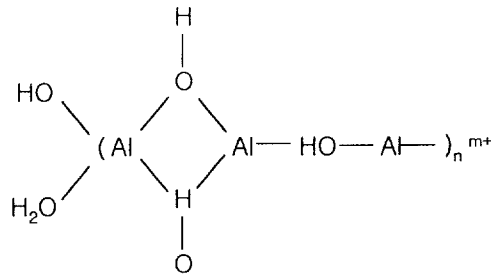
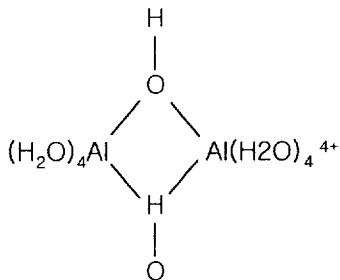
< Aluminum >

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

단량 또는 복합 Al^{3+} 수산화물은 아래와 같은 형태로 구성된다.

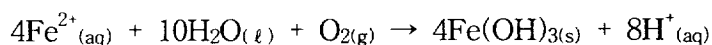
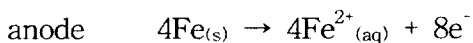


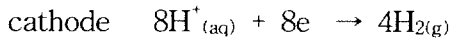
이런 양극 복합체는 오염물질과 전하적으로 중화되어 흡착하거나 침전되는 동안 오염물질을 포집하여 제거하게 된다.

<Iron>

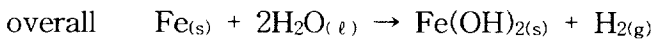
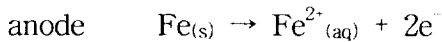
전기응집 과정 중 양극에서 발생하는 Fe 산화는 Fe 수산화물인 $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ($n = 2, 3$)을 생성한다. $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 의 생성과정은 두 가지 반응경로를 지니고 있으며 다음과 같다.

Mechanism 1.

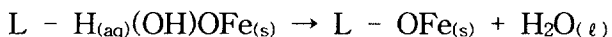




Mechanism 2.



$\text{Fe}(\text{OH})_{n(\text{s})}$ 는 폐수 속에서 아교성 부유 고형물처럼 생성되어 폐수내의 오염물질을 복합체의 형태로 응집시키거나 정전기적 부착력에 의해 부착시켜 제거한다. 오염물질과 응집되어 복합체를 형성할 때, 오염물질은 수산화 이온을 화학적으로 결합시키기 위한 리간드(Ligand : 라틴어 '결합하는'이라는 뜻으로 수용체의 특정 부위에 달라붙는 화학적 물질을 의미함)로써 작용한다.



음극에서 발생한 H_2 gas는 전극의 산화환원 반응에 의해 생성되어 용존 유기물 또는 부유 고형물을 부상시킨다.

전해반응에서 발생된 Fe^{2+} 또는 Al^{3+} 이온은 OH^- 와 반응하여 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과 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[11].

전기응집 공정은 염색폐수 뿐 아니라 중금속 폐수[3], 레스토랑 배출수[9], oil-emulsion 폐수[12] 매립지 침출수[6, 13], 돈사 폐수[14], potable water[15], urban wastewater[16] 등 여러 종류의 폐수에 다양하게 적용하였으며 그 가능성을 이미 확인하였다.

전기응집을 통해 형성된 플록은 H_2 gas에 의한 부상, 금속 수산화물에 의한 침전 또는 여과의 방법 등으로 제거되는게 일반적이나 본 연구에서 제시하는 자성유체 분리 과정 또한 전기응집 플록을 제거하는 하나의 방법이기도 하다[17]. Table 1은 전기응집을 이용한 각종 폐수의 처리 시 전극의 종류와 전기응집 플록의 제거법을 문헌조사를 통해 간략하게 정리한 것이다. 일반적으로 전극은 Fe와 Al 전극을 이용하며, 전기응집 플록을 제거하는 방법은 부상, 침전, 여과 등이 있다. 부상은 H_2 gas의 발생을 이용하는 것으로, 전기응집된 플록이 H_2 gas에 부착되어 수면으로 올라가는 것이다. 하지만, 무겁거나 비교적 큰 플록은 부력의 영향력보다는 중력의 영향이 커짐으로써 가라앉는 문제점을 지니고 있다. 침전을 통한 제거는 $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ 또는 $Al(OH)_3$ 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 불리할 수 있다. 본 연구에서 제시하는 자성 유체분리는 Fe 전극에서 발생하는 전기응집된 플록의 제거에 적용될 수 있는 방법으로 Fe 플록의 자석에 당겨지는 특성을 이용한 것이다.

Table 1. Electrocoagulation and the following processes

Parameters References	Raw	Electrode	Following Process
Tsouris et al. [17]	Colloidal Particle in wastewater	Fe	Magnetic Separation
Ciardelli et al. [31]	Textile wastewater	Al	Flotation
Chen et al. [10]	Restaurant wastewater	Al	Flotation
Cheong et al. [33]	Phosphorus in wastewater	Al	Flotation
Tsai et al. [13]	Leachate from landfills	Al	Filtration
Lin and Chen [29]	Textile wastewater	Fe	Filtration
Kim and Moon [6]	Leachate from landfills	Fe	Sedimentation
Lin and Peng [30]	Textile wastewater	Al	Sedimentation
Pouet and Grasmick [16]	Urban wastewater	Al	Flotation
Szynkaraczuk et al. [34]	Clay suspensions in wastewter	Al	Sedimentation
Do and Chen [9]	Textile wastewater	Al	Filtration
Ogutveren et al. [35]	Dye stuffs	Fe	Decantation
Vik et al. [15]	Potable water	Al	Flotation

2-2. 자성 유체분리

자성분리 기술은 입자들의 자화율(magnetic susceptibility)의 차이를 이용하여 분리하는 것으로 광물 선별에 주로 적용되는 분리 기술이다.

밀도와 입자 크기에 따른 분리기술이 널리 알려진 것에 비해 자성분리는 다소 덜 보편적이지만 최근 몇 년 사이에 점차 부각되고 있는 추세이다 [18]. 자성분리는 자기장이 형성된 영역 내로 자화율이 다른 입자들의 부유상이나 혼합체를 통과시켜 자성 입자를 선택적으로 분리하는 것이다. 이 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. 자성 입자가 선택적으로 분리되기 위해서는 자력이 외력 및 입자 상호간의 힘의 합보다 커야한다[19].

유용한 광물의 분리에 적용되는 이 분리법은 폐수처리에도 적용되어진다. 강자성 물질이 많이 함유된 제철소 폐수(용광로, 소결로, 제강로, 열연과 냉연에서의 냉각과 윤활수 등) 뿐 아니라 부유 고형물, 유기물, 조류, 바이러스, 대장균 등의 비자성 물질을 제거하는데도 이용된다[20].

특히, 비자성 물질을 처리할 경우에는 자성 미분체를 투입하여 교반하게 되면 미분체와 비자성 물질의 사이에는 van der Waals 힘과 같은 응집력이 작용하여 비자성 물질의 표면에 다수의 미분체가 부착된 형태의 플럭이 형성된다. 이와 같은 미분체의 고유 물성에 착안하여 미분체로써 자성을 가진 자성 미분체인 마그네타이트(Fe_3O_4)를 비자성 물질이 분산된 폐수 내에 투입 교반하게 되면 자성을 띤 플럭이 형성되며 이를 폐수의 흐름과정에서 중력이나 유체력보다 강한 반경 방향의 자력에 의해 포집한 후 이들을 분리, 배출한다[21-22]. 그 원리를 Fig. 2에 나타내었다.

자성 유체분리는 위에서 언급한 자성분리의 원리에 근거하여 폐수 내의

오염물질을 제거하는 방법으로, 제철폐수 뿐 아니라 축산폐수[23], 오수[24], 양어장 순환수[25]등의 다양한 폐수처리에 적용하였고, 그 가능성을 확인한 바 있다.

자력분리 장치로는 입경이 큰 물질과 강자성 물질의 분리에 효과적인 격자형, 드럼형과 벨트형 등이 있고, 자화율이 낮은 상자성 물질을 분리하기 위해서는 높은 자력이 필요하므로 철망과 같은 강자성체 망(ferromagnetic matrix)등을 입자들이 통과하는 부분에 삽입한 고구배 자성분리(high gradient magnetic separation, HGMS)가 이용되고 있다.

일반적으로 자성 유체분리에서는 HGMS를 적용하며, HGMS는 고구배의 자력을 가지므로 효율 면에서는 뛰어나지만, matrix 또는 steel wool 등을 사용하기 때문에 고농도의 흐름에서는 압력손실이 발생한다. Magnetic filter의 역할을 하는 matrix나 steel wool 등에 포집된 자성체를 단속적으로 분리 회수해야 하기 때문에 연속적인 조업이 어려운 약점이 있다.

자성 유체분리기술이 지닌 여러 가지 장점을 살펴보면 다음과 같다[26].

① 높은 여과 속도를 지니고 있다.

200 ~ 300 m/h로써, 전통적인 필터 여과방법에 비해 15 ~ 20 배 가량의 높은 여과 속도를 나타낸다.

② 설치 면적이 작다.

자성 유체분리장치의 설치면적은 다른 여과장치의 1/3 ~ 1/6 수준이다.

③ 처리시간이 짧고, 폐기물 발생량이 적다.

처리시간은 약 5분 이내로 상당히 빠른 시간 내에 처리 할 수 있으며, 폐기물의 발생량 또한 침전, 여과 등의 전통적인 방법의 1/3 정도이다.

④ 다양한 흐름의 변동에 대해 적절하게 조절 가능하다.

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

⑤ 유지·조작이 간단하다.

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

⑥ 높은 처리용량을 지니고 있다.

처리 최대 용량은 $3,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 로, 상당히 많은 양을 처리할 수 있다.

현재 자성 유체분리에 대한 국외 연구는 일본, 미국, 캐나다 등지에서 이루어지고 있지만 대형으로 상용화된 예는 드물며, 국내 연구 또한 그다지 활성화되어 있지 않은 분야이다.

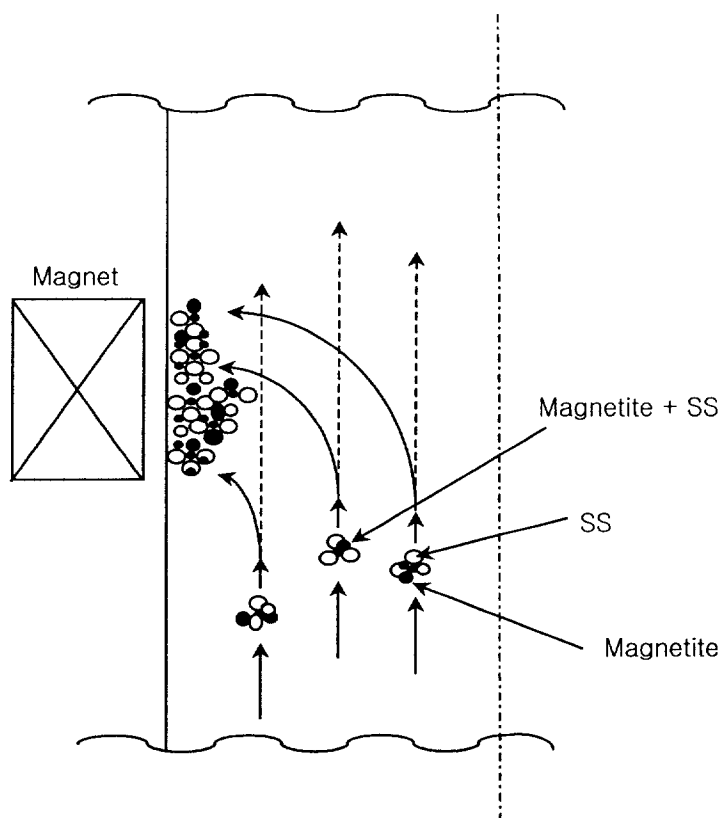


Fig. 2. Principles of magnetic fluid separation.

3. 실험 장치 및 방법

3-1. 실험장치

3-1-1. 전기응집 장치

본 연구에서 사용한 전기응집 장치는 Figs. 3과 4에서 보는 바와 같이 양극(+)관과 음극(-)관 사이를 통과하는 폐수에 직류 전류를 일정하게 흘려주는 구조를 갖는 튜브형이다. 전극의 재질로 양극은 용해성인 Fe 이며, 음극은 Stainless steel 관을 사용하였다. 외관의 외경은 2.8 cm, 내경은 2.1 cm 이고 내관의 외경은 1.7 cm, 내경은 1.2 cm이며 전극 간격은 0.4 cm, 반응 전극 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. 자성 유체분리 장치

Fig. 5는 자성 유체분리 장치의 개략도로써 유체 분리탑, 폐수 혼합기, 슬러리 공급 pump, On/Off식 자석 세트로 구성되어 있다. 유체 분리탑은 직경 5 cm, 높이 100 cm인 투명 아크릴 관으로 제작하였으며, 자석 세트는 총 2단으로 표면 자력이 1500 Gauss인 전자석을 유체 분리탑의 외벽 원주에 축 방향으로 설치하였다. 자석 세트는 자석 2 개를 180 °의 각도로 배치하여 구성하였고, 한 단의 길이는 15 cm이며 각 단 사이의 거리는 20.5 cm 이다. 자성 유체분리탑 내부에는 자석세트와 동일한 위치에 철망 2단을 설치하여, 자력과 동시에 필터 여과의 기능을 부여함으로써, 폐수의 처리효율을 최대화하였다.

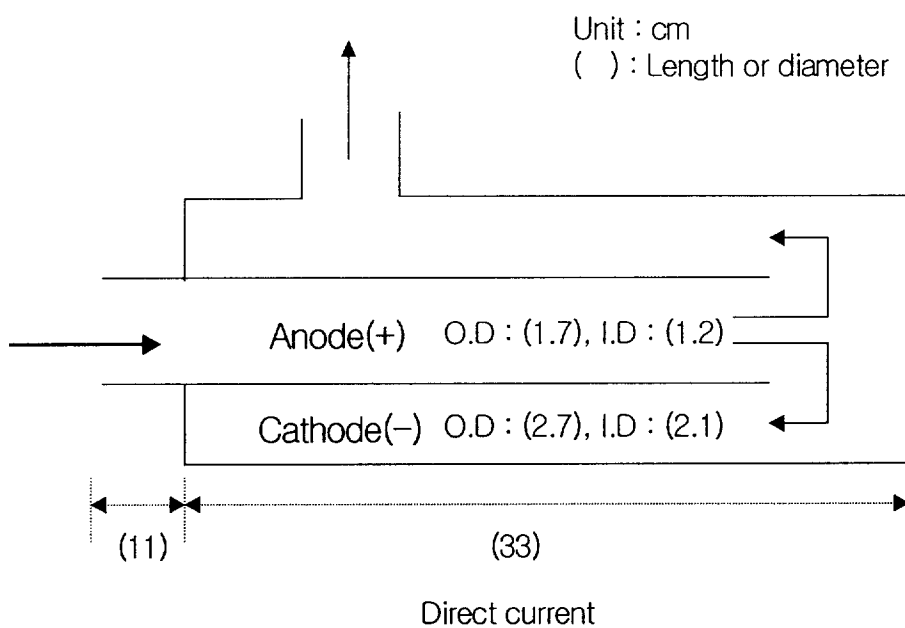
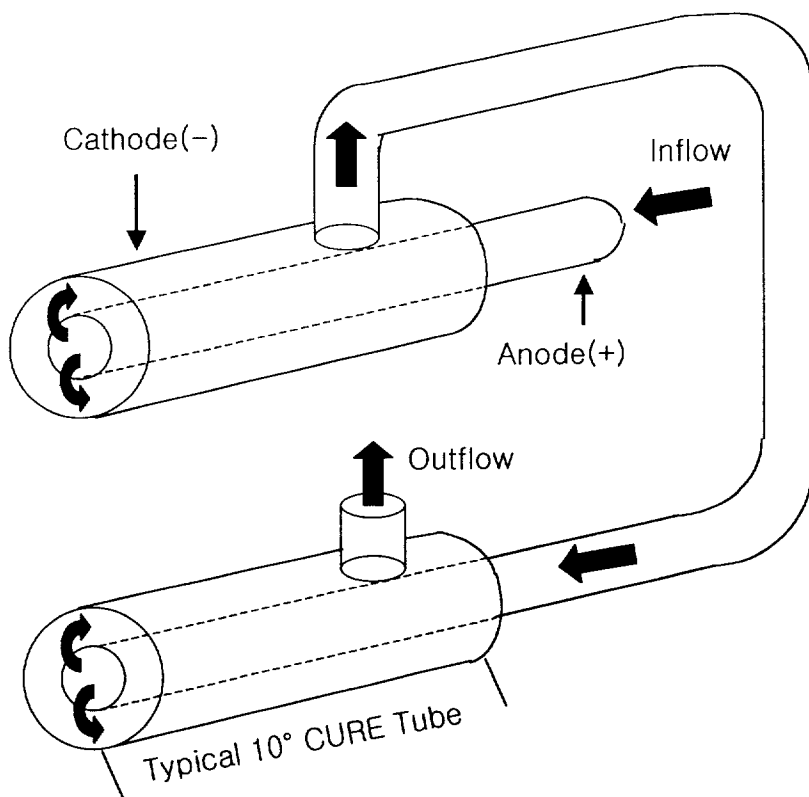


Fig. 3. Schematic diagram of the single electrocoagulation unit.



< Two Pass , Direct Current >

Fig. 4. Schematic diagram of the electrocoagulation process.

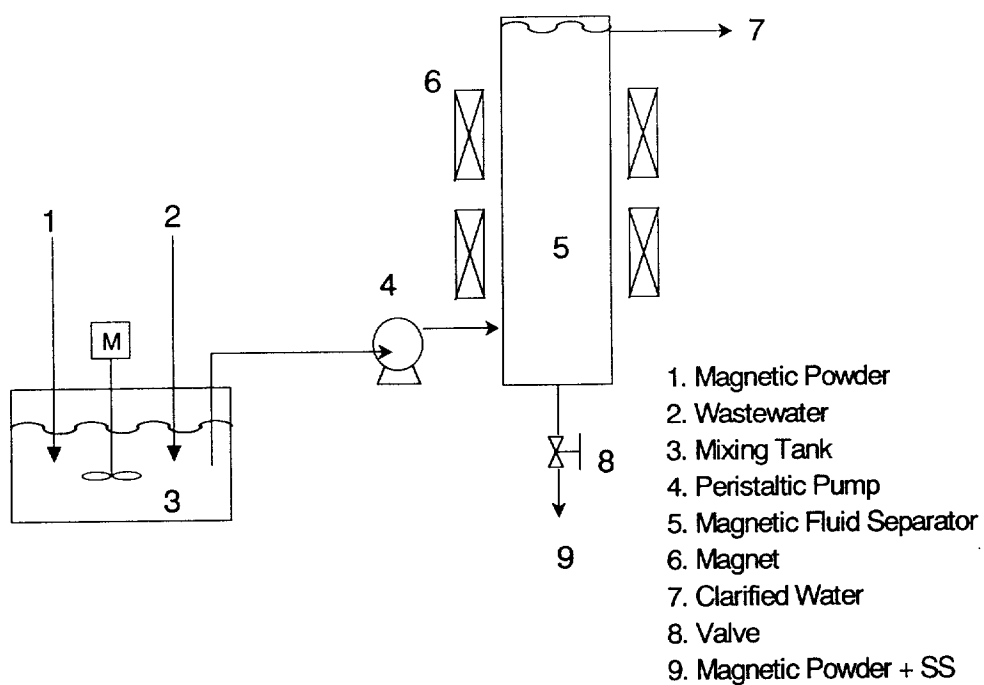


Fig. 5. Schematic diagram of the magnetic fluid separation process.

3-2. 시료 및 물성

본 실험에 사용한 염색폐수는 부산 염색공단에서 배출되는 원 폐수를 채취하였고, 폐수의 물성은 Table 2에 나타내었다. SS는 평균 87 mg/ℓ, 탁도는 평균 63.9 NTU이고 육안으로 실별하면 발색단에 따라 보라, 연두 또는 적색이었다. pH는 평균 9.25 로 약알칼리에 해당하였다. Table 2의 자료는 Lin and Peng [27], Ciardelli et al. [31], Lin and Peng [30], Kim and Oh [36] 등의 염색폐수에 대한 실험에서 사용한 원수와 유사한 특징을 지니고 있다.

Table 2. Characteristics of dye wastewater sample

Parameter	Unit	Average value	Data range
SS	mg/ ℓ	87	28 ~ 146
Trubidity	NTU	63.9	33.2 ~ 78.1
pH	-	9.25	7.71 ~ 10.78
Conductivity	μs/cm	1672	1551 ~ 2052
TCOD	mg/ ℓ	608	450 ~ 766
Color	ADMI	773	670 ~ 875

3-3. 실험 방법

3-3-1. 전기응집

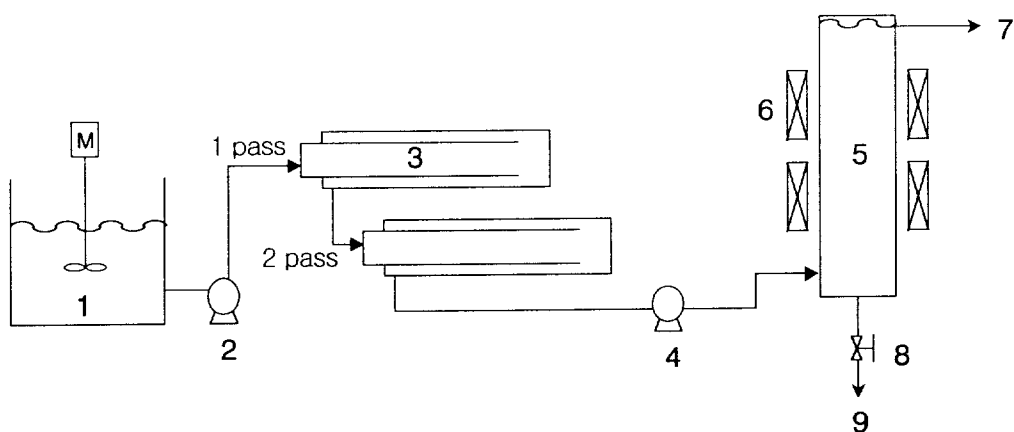
염색폐수는 정량펌프(peristaltic pump, Masterflex, Barnant Co.)를 이용하여 전기응집 장치로 유입시켰다. 전기응집 장치는 이중관 형태이고, Fe 전극 2개를 직렬로 연결하였다. 염색폐수는 내부의 양극(+)관으로 유입된 후, 외부의 음극(-)관과 양극관 사이의 환류부를 통하여 배출되었다. 전기응집 장치 내부 양극(+)관으로의 유입 선속도는 1.20 ~ 2.77 cm/s로, 전류는 5 ~ 15 A의 범위에서 변화시켰고, 전류의 조절에 의해 전압은 연동적으로 변화하였다.

3-3-2. 자성 유체분리

전기 응집된 염색폐수는 정량펌프에 의해 자성 유체분리 탑의 하부로 유입시켜 상부로 흐르게 하였다. 이때, 응집수는 자성 유체분리 탑의 축방향으로 설치된 2단의 자성세트를 단계적으로 통과하면서 정제되게 된다. 공탑 액체 유속은 0.42 ~ 1.89 cm/s 의 범위에서 조절하였다.

응집수는 별다른 전처리 과정을 거치지 않은 것으로, 탑에 유입되는 과정에서 공기가 함께 유입되지 않도록 주의하였다.

전기 응집과 자성 유체분리 단계의 연속 공정을 Fig. 6에서 나타내었다.



1. Dye wastewater 2. Peristaltic Pump 3. Electrocoagulator
 4. Peristaltic Pump 5. Magnetic Fluid Separator 6. Magnet
 7. Clarified Water 8. Valve 9. Sludge

Fig. 6. Schematic diagram of continuous process.

3-3-3. 분석방법

실험에 필요한 분석항목은 SS, 탁도, COD, pH, 전도도, 색도, 자화율 등으로 자성 유체분리의 성능보다는 전기응집의 성능 평가에 필요한 항목을 중심으로 고찰하였으며, SS, 탁도, COD, 색도의 제거율은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} & \text{SS(또는 탁도)의 제거율 (SS(or Turbidity) removal efficiency)} \\ &= \frac{(\text{전기응집수의 SS(또는 탁도)} - \text{처리수의 SS(또는 탁도)})}{\text{전기응집수의 SS(또는 탁도)}} \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{COD(또는 색도)의 제거율 (COD(or Color) removal efficiency)} \\ &= \frac{(\text{원수의 COD(또는 색도)} - \text{처리수의 COD(또는 색도)})}{\text{원수의 COD(또는 색도)}} \quad (2) \end{aligned}$$

모든 시료의 분석은 항목별로 Standard Methods와 환경오염 공정 시험법에 의거하여 시료 채취 후 즉시 수행하였다. 각 조건에서 시료채취는 2회로 하였으며 분석방법은 Table 3에 정리하였다.

Table 3. Analytical method and instruments

Constituent	unit	Analytical Method or Instruments
SS	mg/ ℓ	Standard Method
Turbidity	NTU	HACH 2100N Turbidimeter
COD _{Cr}	mg/ ℓ	Standard Method
pH	–	Istek 460cp pH/ISE/Conductivity meter
Conductivity	μs/cm	Istek 460cp pH/ISE/Conductivity meter
Color	ADMI	HACH DR/4000U Spectrophotometer
Magnetization	emu/g	Vibrating Sample Magnetometer(VSM)

4. 결과 및 고찰

4-1. 전기응집 플럭의 특성

전기응집과 자성 유체분리의 조합 공정은 Fe 전극에서 발생한 플럭이 Fe 산화물의 형태로 변하는 과정 중 지나게 되는 자석에 당겨지는 특성을 이용한 것이다. 즉, 전극에서 발생한 Fe 산화물이 얼마나 잘 자석에 당겨지는지가 본 공정의 중요한 요소라고 할 수 있다.

Photo 1은 염색폐수 원수, 전류의 세기를 5 A, 10 A, 15 A (각각의 전류 밀도 : 4.82 mA/cm^2 , 9.65 mA/cm^2 , 14.45 mA/cm^2)로 변화시켰을 때 발생한 전기 응집수, 그리고 자성 유체분리 과정을 거친 최종 처리수의 모습을 각각 비교하여 나타낸 것이다. 사진에서도 볼 수 있듯이, 15 A 일 때 발생한 응집수내의 플럭은 자석 부근의 한쪽 벽면으로 완전히 모인 형태를 나타냈으며, 10 A 일 때 발생한 플럭도 자석이 있는 벽면 근처에 모여있었다. 하지만 5 A 일 때의 전기응집 플럭은 바닥에 침전된 상태를 유지하며 자력의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있었다. 이것은 전류의 세기가 증가할수록 Fe 전극에서 발생하는 플럭이 자력에 의해 지배되는 정도 즉, 자화율이 증가한다는 것을 의미하며[17], 이러한 현상은 전류의 세기가 증가할수록 후속 처리 단계인 자성 유체분리에 유리한 조건이 될 것임을 예상할 수 있다.

Photo 2는 염색폐수의 원수, 10 A 응집수, 처리수내에 포함된 부유 고형물을 광학 현미경을 이용하여 100배의 비율로 관찰한 것이다. 원수 내에는 연한 색을 띠고 있는 다수의 부유물이 존재하였고, 10 A로 응집된 플럭은 갈색과 검은색을 띠는 물질들이 서로 뭉쳐진 채로 있었다. 갈색 주위의 검

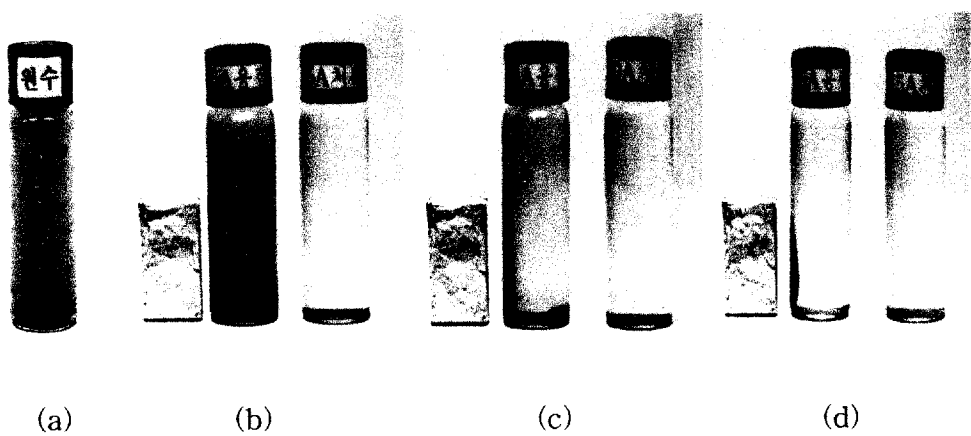


Photo 1. Comparison of the difference in magnetic susceptibility of floc according to electric current.

((a) raw, (b) 5 A, (c) 10 A, (d) 15 A)

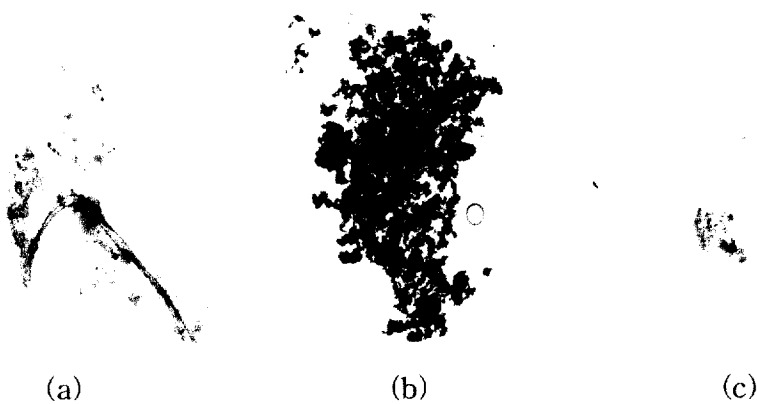


Photo 2. Comparison of microphotograph of floc.

((a) raw, (b) electrocoagulated water (10A),

(c) treated water $\times 100$)

은 물질은 전극에서 용출된 Fe 성분으로 여겨진다. 처리수 내에는 몇몇 제거되지 못한 플럭이 잔존하였는데, 응집 플럭과는 달리 연한 주황색을 띠고 있었고 이것은 Fe 플럭이 산화되어 자화 특성을 상실하고 산화반응에 의해 흙갈색의 플럭이 주황빛으로 변한 것으로 생각된다.

Fe 전극에서 발생한 플럭의 자화율은 Al 전극에서 발생한 플럭과 자성 미분체인 Fe_3O_4 의 자화율과 비교했을 때 Fig. 7에 나타난 바와 같은 결과를 보였다. Al 전극에 의해 발생된 플럭은 자화율이 거의 0인 반면, Fe 전극에서 발생한 플럭의 자화율은 Fe_3O_4 와 유사한 70 emu/g을 나타내었다. 이는 Fe 전극에서 발생한 플럭이 자성 미분체와 유사한 자화 특성을 지니고 있으며, 자성 유체분리를 이용하여 전기응집에서 발생한 플럭을 제거하는 방법이 가능함을 알 수 있다.

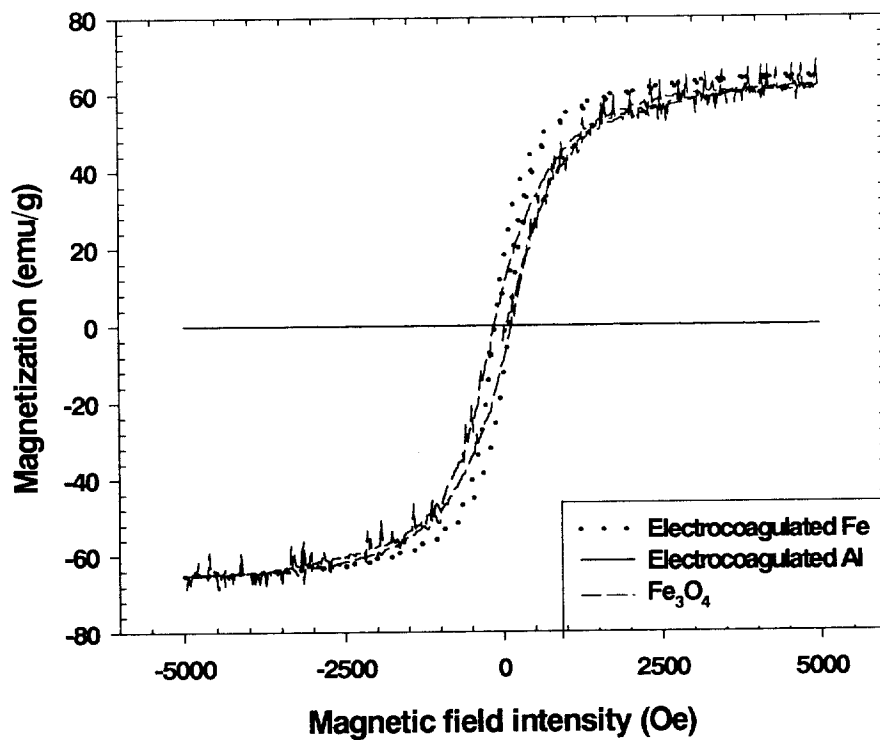


Fig. 7. Magnetization curves of Fe-based powder (magnetic) and Al-based powder (non-magnetic).

4-2. 부유고형물과 탁도의 제거

4-2-1. 전기응집의 영향

부유 고형물과 탁도의 제거율은 전기응집된 플럭이 자성 유체분리를 거치는 단계에서 제거되는 정도를 나타낸 것으로 위에서 언급한 식 (1)에 바탕을 두고 있다.

Fig. 8과 Fig. 9는 전류와 전기응집 장치로의 유입 선속도에 따른 전기응집수의 부유 고형물 농도와 탁도를 나타낸 것이다. 전류의 세기가 4 A에서 15 A로 높아짐에 따라, 전기응집 장치로의 유입 선속도가 2.77 cm/s에서 1.20 cm/s로 낮아짐에 따라 응집수 내의 부유 고형물 농도는 400 ppm에서 2800 ppm 까지 큰 폭으로 증가하는 경향을 나타내었다. 탁도 또한 약간씩 증가하였지만 일정한 경향 없이 100 NTU에서 800 NTU의 범위에서 불규칙하게 변하였다. 전류의 세기가 높아지고 전기응집 장치로 유입되는 속도가 낮아짐에 따라 가용성 Fe 전극에서 용출되는 Fe 이온의 양이 증가하면서 부유 고형물의 농도는 증가하였지만, 탁도에는 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 10과 Fig. 11은 전류의 변화에 따른 부유 고형물과 탁도의 제거율을, Fig. 12와 Fig. 13은 전류와 전기응집 장치로의 유입 선속도에 따른 처리수의 잔류 부유 고형물 농도와 탁도를 나타낸 것이다. 이 때의 자성 유체분리 탭내 공탕 액체유속은 0.42 cm/s로 하였다. 5 A일 때 부유 고형물과 탁도의 제거율은 각각 약 95 %와 약 85 %로 비교적 낮은 편이였고, 전류의 세기가 높아질수록 제거율은 증가하였지만 Fig. 12와 Fig. 13에서도 볼 수 있듯이 전기응집 장치로의 유입 선속도에는 그다지 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 전기응집 장치로의 유입 선속도가 1.75 cm/s, 2.77 cm/s로 빨라질수록 전류의 세기에 따라 제거율의 차이가 큰 폭으로 나타났으며, 전

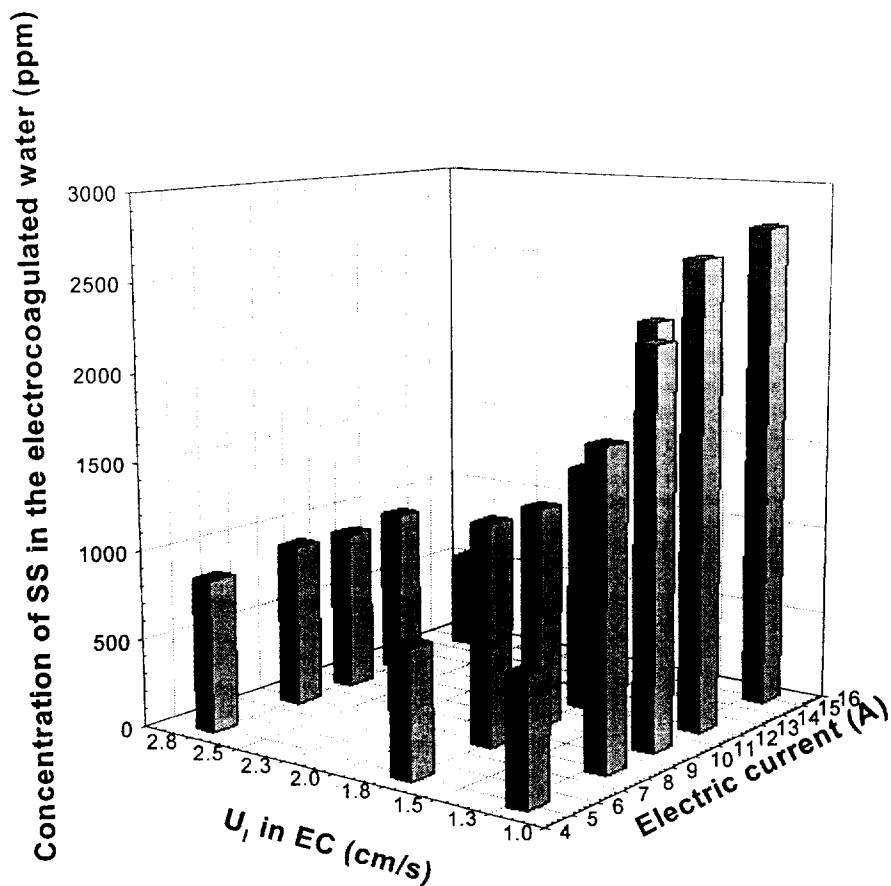


Fig. 8. Effect of electric current and linear velocity in EC on the concentration of SS in the electrocoagulated water.

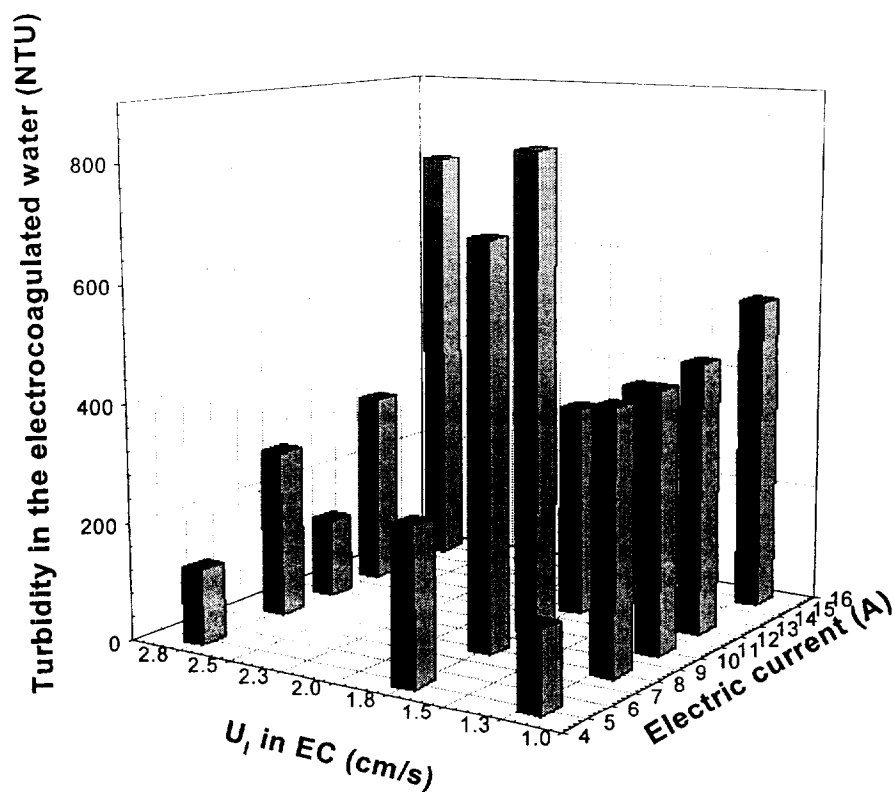


Fig. 9. Effect of electric current and linear velocity in EC on turbidity in the electrocoagulated water.

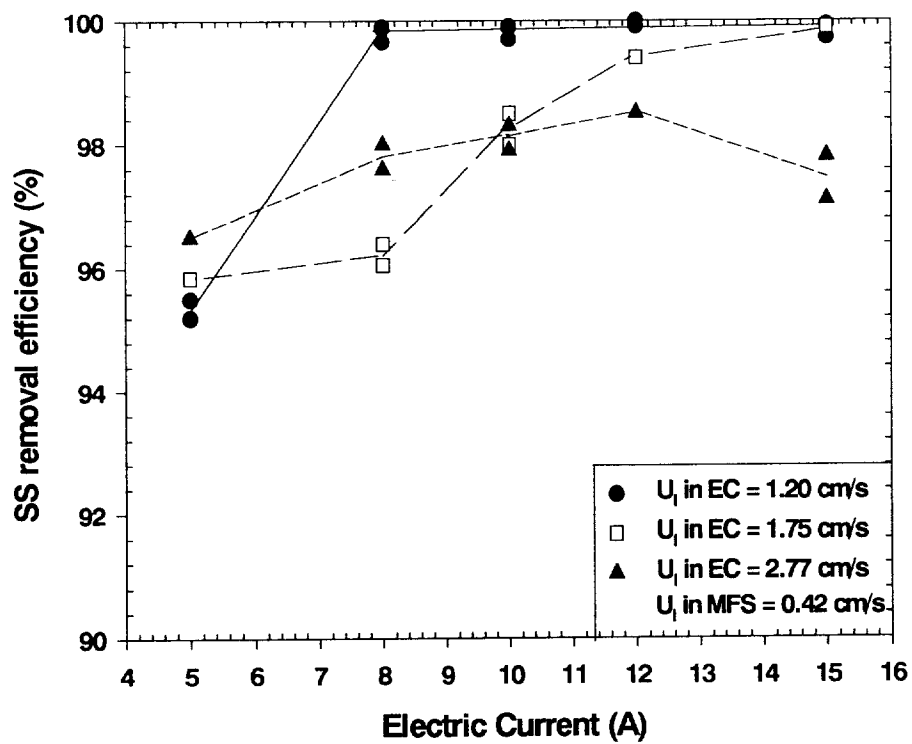


Fig. 10. Effect of electric current on SS removal efficiency.

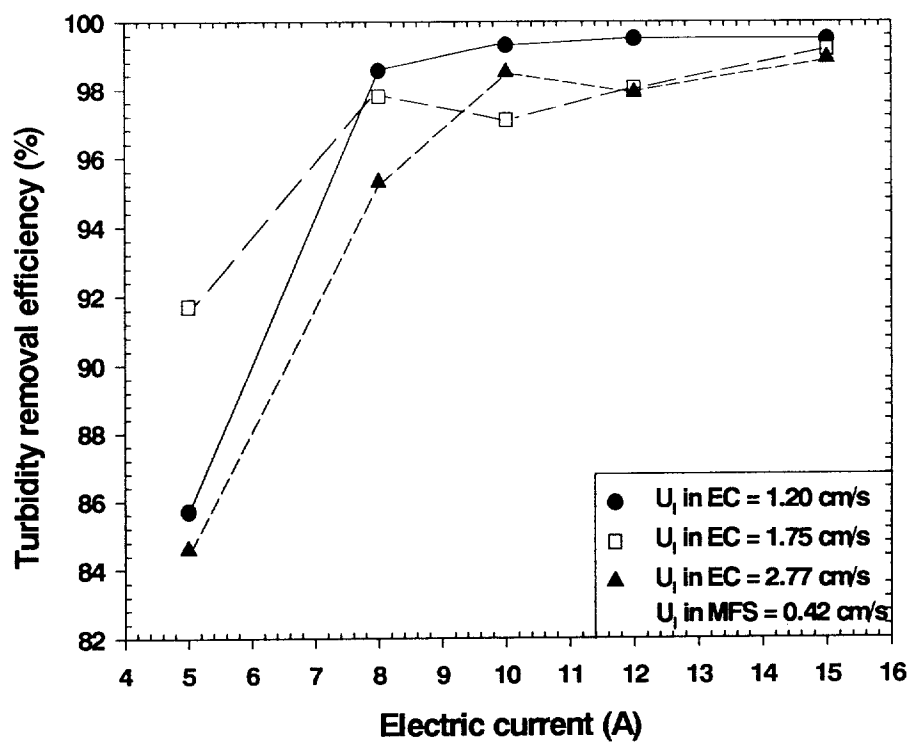


Fig. 11. Effect of electric current on turbidity removal efficiency.

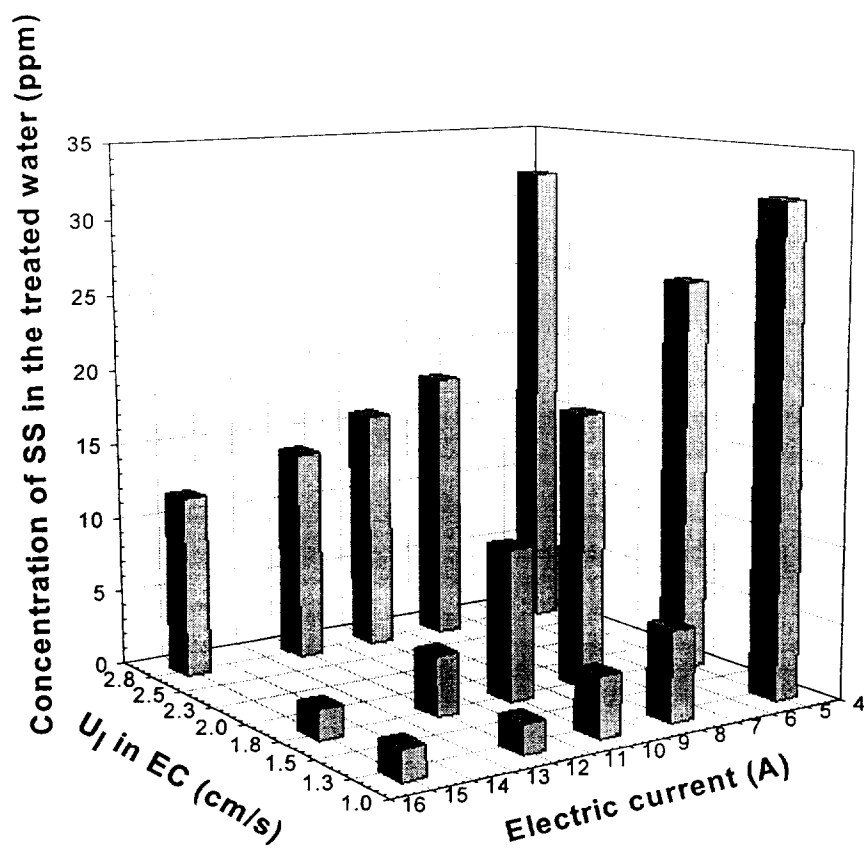


Fig. 12. Effect of electric current and linear velocity in EC on the concentration of SS in the treated water.

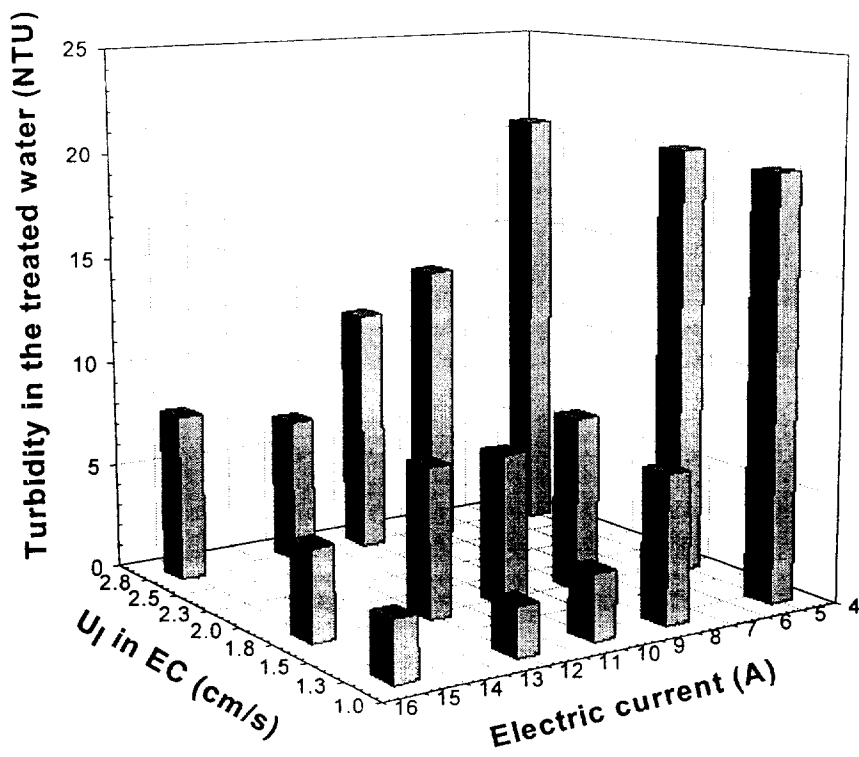


Fig. 13. Effect of electric current and linear velocity in EC on the turbidity in the treated water.

류의 세기가 높을수록 처리수에 포함된 부유 고형물 농도와 탁도의 값은 낮아졌다. 특히 1.20 cm/s로 느린 경우에는 8 A에서도 부유 고형물과 탁도의 제거율이 약 98 ~ 99 % 로써, 처리수의 부유 고형물 농도와 탁도는 각각 5 ppm와 6 NTU이었다. 이는 전기응집 장치로의 폐수 유입 선속도가 낮아질수록 그만큼 반응기 내 체류시간은 상대적으로 길어지고 그에 따라 전기응집 반응이 충분히 일어나기 때문에, 전류가 낮아도 생성된 플럭의 자화율이 높아 자성 유체분리 과정에서 제거가 잘 되는 것으로 여겨진다.

4-2-2. 자성 유체분리의 영향

Fig. 14와 Fig. 15는 자성 유체분리 탭 내부 통과 속도인 공탐 액체유속에 따른 부유 고형물과 탁도의 제거율을 나타낸 것이다. 전기응집 장치의 유입 선속도는 1.75 cm/s로 일정하게 하고, 전류의 세기를 5 A, 8 A, 10 A, 15 A로 증가시켜 보았다.

공탐 액체유속이 0.4 cm/s에서 2.0 cm/s 정도까지 증가함에 따라 부유 고형물과 탁도의 제거율 모두 감소하였다. 하지만, 전류의 세기가 높아지면서는 공탐 액체유속의 증가에 따른 제거율의 감소폭이 줄어들었다. 15 A의 경우에는 공탐 액체유속이 2.0 cm/s 까지 증가하여도 부유 고형물과 탁도의 제거율이 95 % 이상이었고, 10 A일 때도 90 % 이상으로 높은 제거율을 나타내었다. 8 A일 때는 공탐 액체유속이 증가함에 따라 부유 고형물과 탁도의 제거율이 각각 78 %와 88 %로 어느 정도 감소하였지만 5 A의 경우에는 부유 고형물의 제거율이 -40 %, 탁도 제거율은 40 %로 8 A에 비해 상당히 낮아진 수치를 보였다. 이러한 결과는 전기응집된 플럭의 특성과 밀접한 관계가 있는 것으로, 전류의 세기가 높을 때 생성된 Fe 플럭은 자화율이 높기 때문에 공탐 액체유속에 무관하게 제거가 잘 되지만, 전류의 세기가 낮을 때는 Fe 플럭의 자화율이 낮기 때문에 공탐 액체유속이 빨라지면 자력의 영향보다 유체력의 영향력이 커지게 되어 처리수와 함께 배출되는 것이다. 특히 5 A일 때 부유 고형물의 제거율은 음의 값으로, 즉 배출되는 플럭의 농도가 유입수에 비해 높아지는 것으로, 이는 자성 유체분리 탭 내에 존재하는 2단의 필터에 포집된 플럭이 공탐 액체 유속이 증가하면서 약한 자화율로 인해 플럭의 상당수가 탈착되기 때문인 것으로 여겨진다.

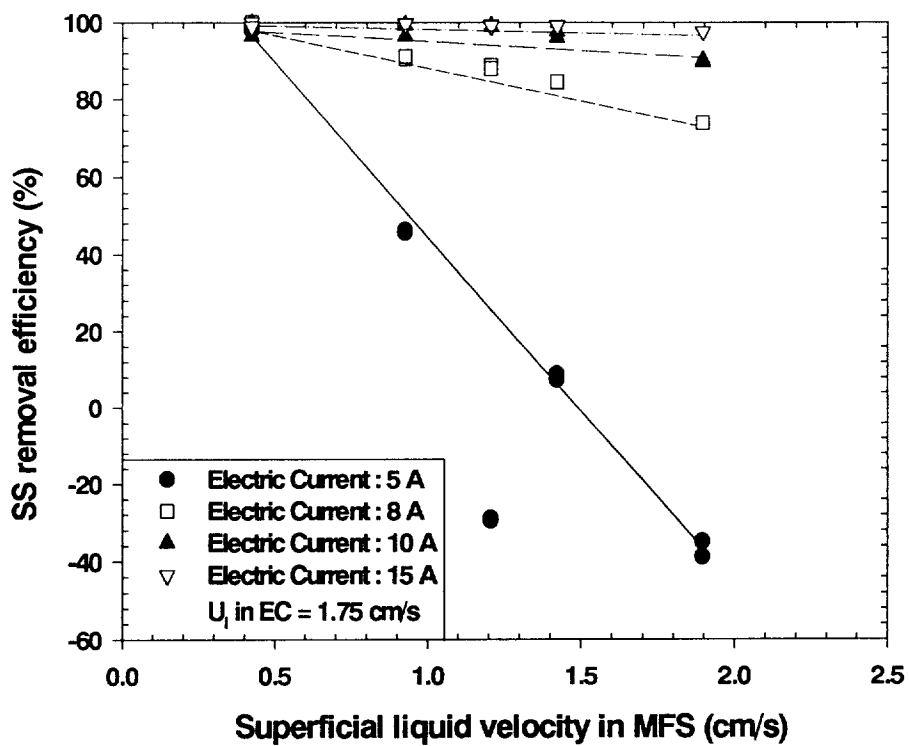


Fig. 14. Effect of superficial liquid velocity in MFS on SS removal efficiency.

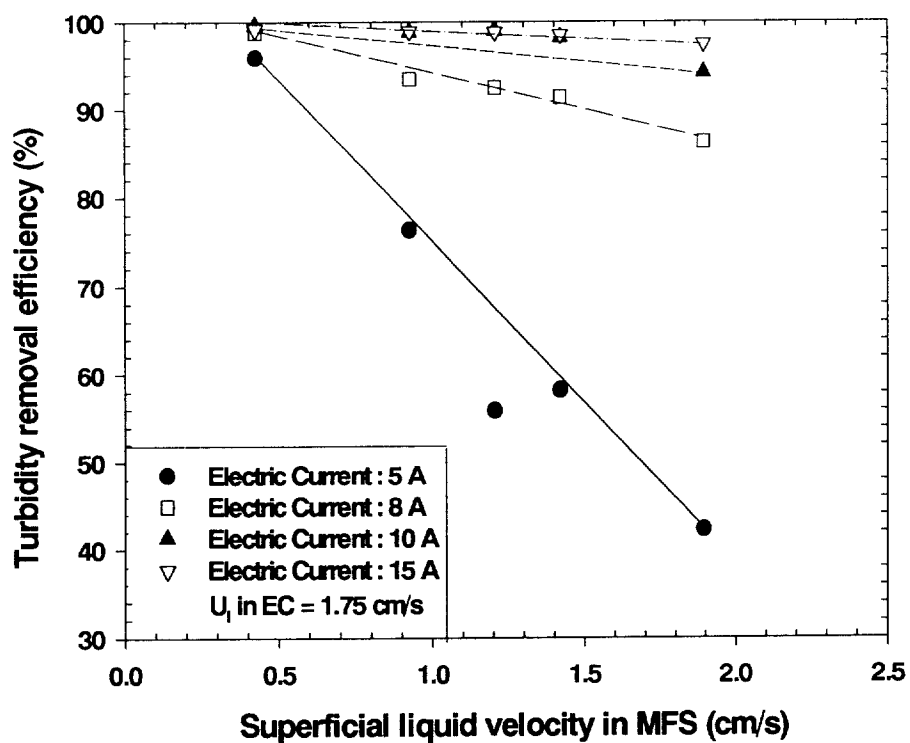


Fig. 15. Effect of superficial liquid velocity in MFS on turbidity removal efficiency.

4-3. 색도의 제거

4-3-1. 전기응집의 영향

염색폐수의 가장 큰 특징은 높은 색도로 이를 유발하는 성분으로 인한 환경 오염은 물론, 미관상으로도 상당한 불쾌감을 일으키는 원인이 된다. 따라서 염색폐수의 색도 처리는 다른 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서 염색폐수의 색도 제거율은 Fig. 16과 Fig. 17에 나타내었다. Fig. 16은 전류에 따른 색도 제거율을 나타낸 것으로 전류의 세기가 강해질수록 색도 제거율은 약간 상승 또는 거의 일정하게 유지하는 모습을 나타내었다. 전기응집 장치에 유입되는 선속도에 의한 영향은 유입 선속도가 1.20 cm/s로 낮을 때 색도 제거율이 약 96 %로 가장 높게 나타났으며 속도가 빨라짐에 따라 약 92 ~ 93 % 정도까지 떨어졌다. 즉, 유입 선속도가 빨라질수록 전류 세기에 따른 제거율의 차이가 나타났으며, 유입 선속도가 낮을 때는 전류 세기와 상관없이 거의 일정한 색도 제거율을 유지하였다.

유입 선속도가 낮을수록 전류 세기의 영향을 덜 받는 이유는 반응기 내 체류시간이 길어져 폐수에 포함된 염색분자가 음극에서 작은 유기물로 환원되고 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 에 흡착·제거되는데 걸리는 시간이 충분하기 때문에, 전류의 세기가 낮아도 전류의 세기가 높을 때와 비슷한 제거율을 나타내게 되는 것이다. 반면, 유입 선속도가 빨라지게 되면 그만큼 체류시간이 짧아지게 되어 염색분자는 단시간 내에 환원반응을 일으켜 작은 유기물로 환원된 후 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 에 흡착되어야 한다. 이때 전류가 충분히 공급된다면 전해 반응이 활발하게 일어나게 되고, 그에 따라 음극에서 염색분자는 빠른 반응속도로 환원되고, 양극에서는 Fe 이온의 용출량이 증가하여 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 생성량이 많아지기 때문에 단시간에 염색분자가 제거되는 것이다[27].

일반적으로 염색폐수의 색도 제거는 Lime, Alum, Ferric Chloride, Ferrous

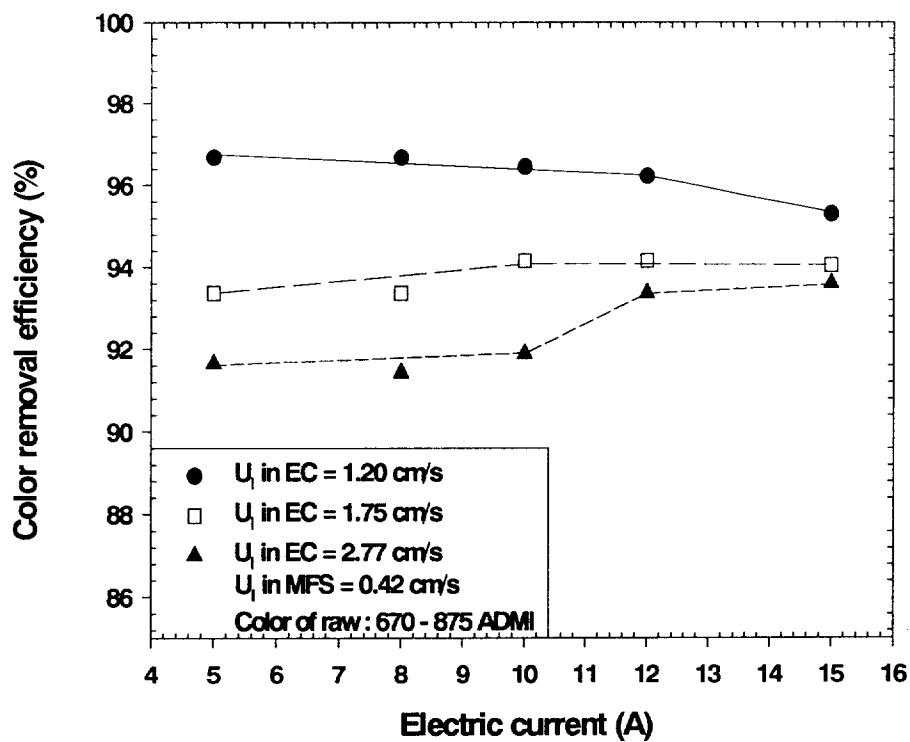


Fig. 16. Effect of electric current on color removal efficiency.

Sulfate 등을 이용한 화학적 처리나 생물학적 처리법을 주로 이용하지만, 최근에는 Fenton 산화법, 오존, 전자빔 등을 이용한 방법이 사용되고 있으며, 전기응집에 의한 색도 제거도 향후 기대되는 처리기술로 예상된다[28].

4-3-2. 자성 유체분리의 영향

Fig. 17은 자성 유체분리 탭내 공탑 액체유속에 따른 색도의 제거율을 나타낸 것이다. 염색폐수의 전기응집 장치로 유입 선속도는 1.75 cm/s로 일정하고, 전류의 세기는 5, 10, 15 A로 변화시켰다. 5 A로 낮은 전류의 경우에는 자성 유체분리 내 공탑 액체유속이 증가함에 따라 색도 제거율이 93 %에서 90 %로 약간 감소하였지만, 10 A와 15 A의 경우에는 각각 92 %와 95 %로 큰 변화가 없었다. 이것으로 자성 유체분리 탭내 공탑 액체유속은 색도의 제거율에 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것으로 여겨진다. 오히려 전류의 세기에 따라 그 제거율이 다르게 나타났으며, 그것은 앞절에서 언급한 바와 같이 색도 유발물질은 전기응집 과정 중 음극에서의 환원 반응에 의해 제거되기 때문에 공탑 액체유속의 영향보다는 전류의 세기가 높을수록 높은 제거율을 나타내는 것으로 판단된다.

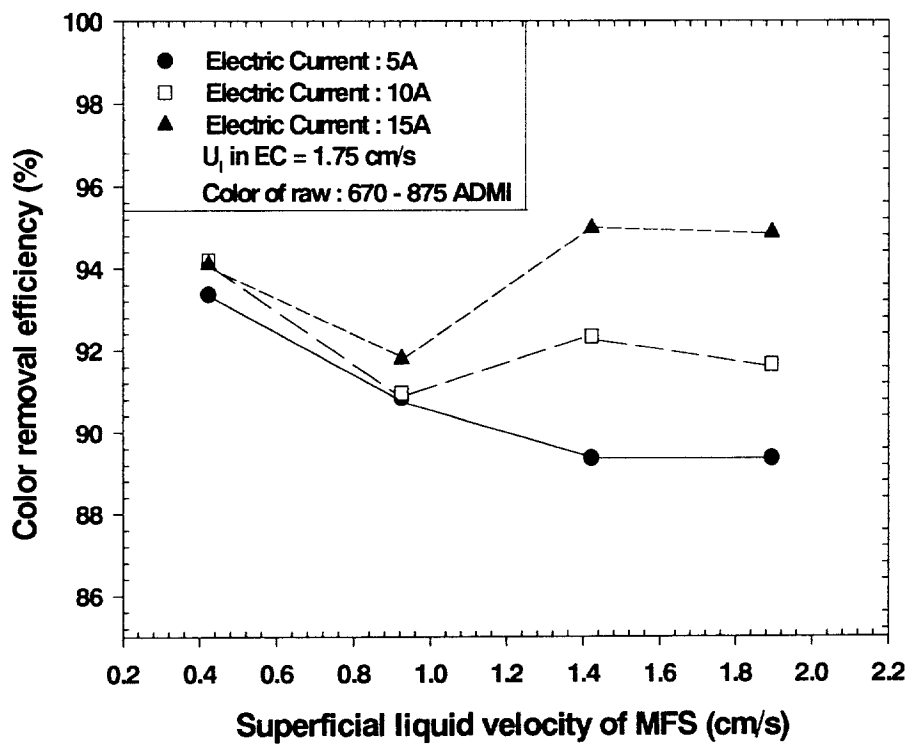


Fig. 17. Effect of superficial liquid velocity in MFS on color removal efficiency.

4-4. COD의 제거

4-4-1. 전기응집의 영향

Fig. 18은 전류의 세기에 따른 COD 제거율 변화를 나타낸 것으로 전류의 세기가 높아짐에 따라 COD의 제거율은 상승하였다. 5 A에서 평균 65 %의 제거율을, 15 A에서 75 % 정도의 제거율을 나타내어, 전류 세기의 증가에 따라 COD 제거율이 대략 10 % 가량 높아짐을 알 수 있었다. 또한 전기응집 장치에 유입되는 선속도가 낮을수록 COD 제거에 효과적이었다. 하지만, 전기응집 장치의 유입 선속도가 증가할수록 10 A 이상에서의 COD 제거율은 약간 상승 또는 거의 동일한 수준을 유지하고 있는 것으로 보아 전기응집 장치의 유입 선속도가 빨라짐에 따라 전류 세기의 영향력은 감소하는 것으로 여겨진다. 전기응집 장치의 유입 선속도가 1.20 cm/s로 낮은 경우, 5 A에서 70 % 정도의 제거율은 10 A에서 78 %, 15 A에서 83 % 수준까지 높아졌다. 하지만 유입 선속도가 1.75 cm/s일 때는 5 A에서 64 %, 10 A에서 72 %, 15 A에서 73 %의 제거율을 나타내었고, 2.77 cm/s로 더 빠른 경우에는 5 A에서 63 %에서 10 A일 때 68 %로 소량 상승한 후 15 A일 때도 거의 동일한 제거율을 나타내어 1.75 cm/s 이상의 빠른 속도로 유입될 경우 10 A이상에서는 COD 제거에 별 효과가 없음을 보였다. 본 연구의 결과로 나타난 COD의 최대 제거율은 83 %로 염색폐수 원수의 평균 COD 농도가 608 ppm일 때, 약 100 ppm의 농도로 배출된다고 할 수 있다. 이 농도는 환경부 고시 공단폐수종말 처리장 배출 기준인 40 ppm에 훨씬 못 미치는 수준이다. 부유 고형물이나 탁도, 색도 등과 달리 COD 제거율이 90 %에도 채 못 미치는 낮은 값을 나타내는 이유는 전기응집만으로는 폐수내의 용해성 물질의 제거에 한계가 있기 때문이다[10]. 이는 Fig. 19에서 보는 바와 같은 부유 고형물과 탁도 그리고 COD의 상호 관계로 설명될 수

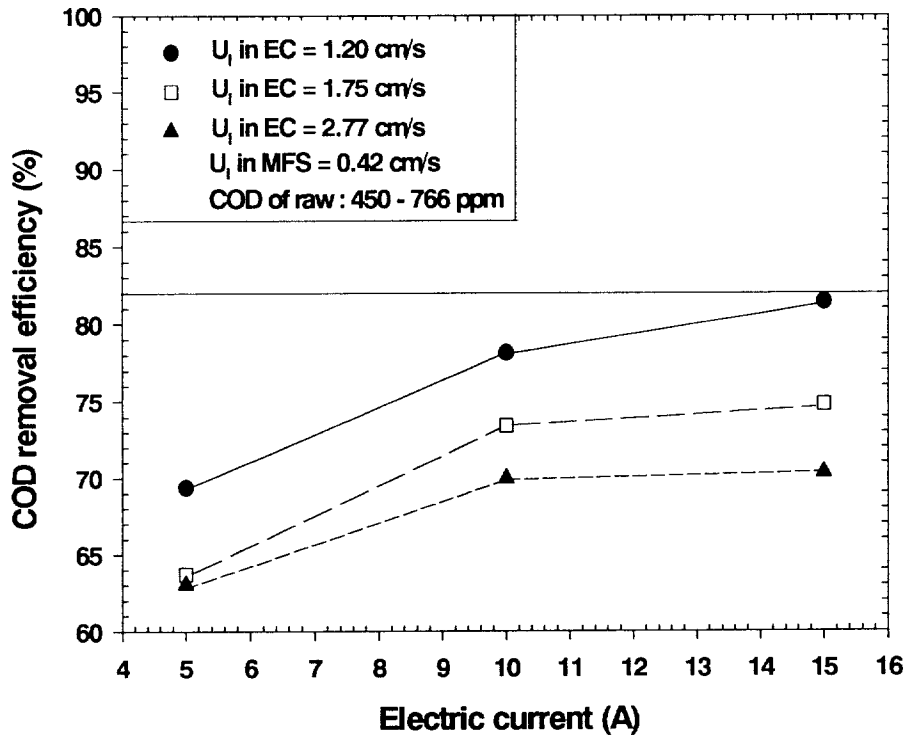


Fig. 18. Effect of electric current on COD removal efficiency.

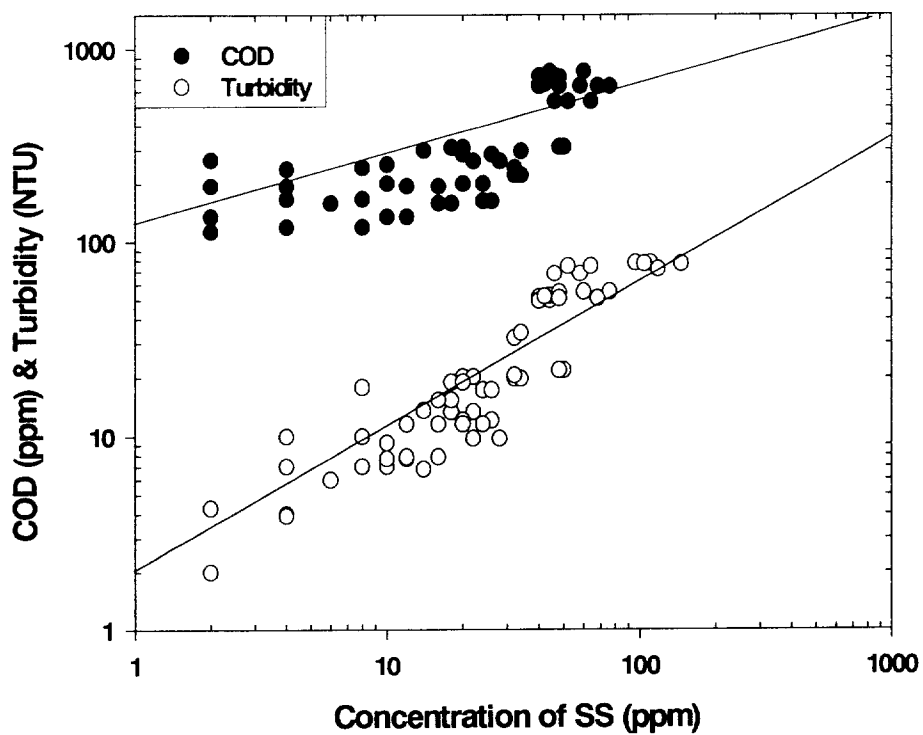


Fig. 19. Relationship between concentration of SS and COD & turbidity in the treated water.

있다. 부유 고형물의 농도가 1 ppm까지 낮아지면서, 탁도는 약 1 NTU까지 감소한 반면 COD는 100 ppm 이하로 떨어지지 않고 있다. 이것은 전기응집과 자성 유체분리의 과정에서 불용성 고형물은 제거되지만, 폐수 내 용해성 고형물은 제거되지 않으며, 또한 전기 응집 과정 중 용해된 Fe 이온이 OH⁻ 또는 Cl⁻와 결합하여 매우 작고 침전되기 어려운 플렉을 형성되는데 [29], 이들이 자성 유체분리 과정 중 제거되지 못하고 잔존하기 때문이다. 이와 같이 전기응집에서 드러난 염색폐수의 COD 제거에 대한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구자들은 다양한 연구를 진행해 왔고, 전기화학적 처리 과정 중 과산화수소를 첨가하고, 화학적 처리와 이온교환을 접목한 방법 [29], 전기화학적 처리방법에 PAC(Poly Aluminum Chloride)와 polymer를 사용한 화학처리와 혐기성 소화법을 접목한 방법 [30], 전기화학적 처리와 오존을 함께 사용한 방법 [31], 펜톤산화를 이용하는 방법 [32] 등이 제시되었다. 본 연구에서도 COD를 낮추기 위해서는 전기응집과 자성 유체분리 후 전기분해 또는 이온교환 등 고도처리 과정의 추가가 필요한 것으로 판단된다.

4-4-2. 자성 유체분리의 영향

Fig. 20은 자성 유체분리 탑내 공탑 액체유속을 변화시킬 때, 전류 세기에 따른 COD의 제거율을 나타낸 것이다. 이 때 전기응집 장치로의 유입 선속도는 1.75 cm/s로 일정하게 유지하였다. COD 제거율은 공탑 액체유속이 약 0.42 cm/s로 낮을 때 가장 높았으며 속도가 빨라질수록 제거율이 감소하였다. 전류의 세기에 대해서는 전류가 15 A일 때 가장 높은 제거율을 보였고 10 A, 5 A로 낮아지면서 제거율도 낮아졌다. 하지만 15 A일 때는 공탑 액체유속에 별다른 영향을 받지 않고 74 ~ 75 %의 제거율을 유지하였다.

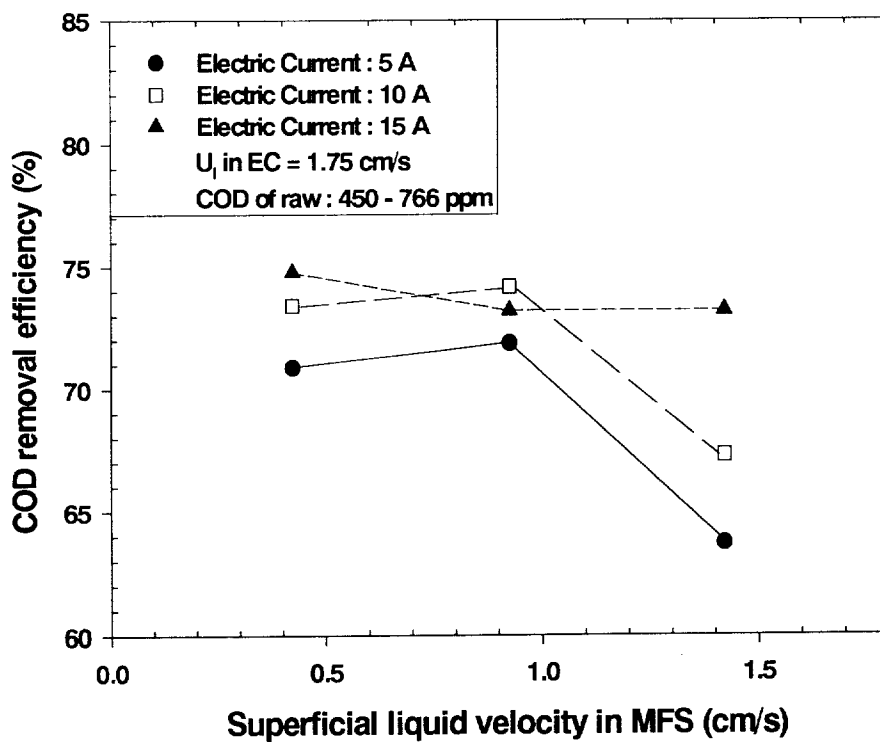


Fig. 20. Effect of superficial liquid velocity in MFS on COD removal efficiency.

4-5. 입도의 변화

Fig. 21은 원수와 처리수의 입도 분석 결과를 나타낸 것이다. 이 때의 전기응집 장치로의 유입 선속도는 1.75 cm/s, 자성 유체분리의 공탑액체 속도는 0.42 cm/s 로 하였다. 염색폐수 원수의 평균 입도는 80 μm 이고 처리수의 평균 입도는 20 ~ 50 μm 로 처리 후에는 잔존하는 입자의 크기가 약간씩 감소하였다. 전류의 세기가 5 A에서 15 A로 증가할수록 처리수 내의 입도는 더욱 감소하였으며, 이것은 전류의 세기가 높을수록 처리수의 부유 고형물의 농도, 탁도, 색도 그리고 COD가 감소하는 이유와 동일하다고 할 수 있겠다.

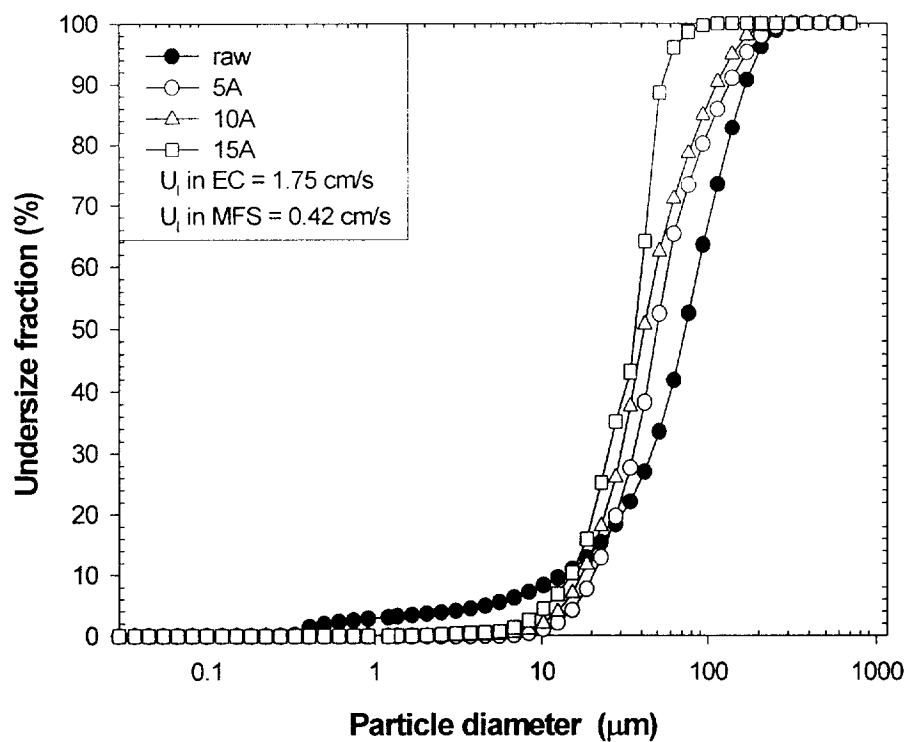


Fig. 21. Particle size distribution of raw and treated water.

4-6. pH의 변화

전기응집과 자성 유체분리 과정에서의 pH의 변화를 Fig. 22에 나타내었다. 염색폐수 원수의 pH는 7.7 ~ 10.8로 약 염기성을 띠고 있다. 전기응집 후 pH는 9.5 ~ 11 영역으로 상승하였고, 자성 유체분리 과정을 거친 최종 처리수는 pH 9 ~ 10으로 소폭 감소하였다. 또한 전류의 세기가 증가함에 따라 pH도 함께 상승하는 경향을 나타내었다. 전기응집 과정 중 pH 상승의 주원인은 음극에서 발생하는 H_2 gas가 공기 중으로 방출됨에 따라 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[10].

자성 유체분리 과정 후 pH가 소폭 하락하는 이유는 폐수 내에 포함된 전기응집 플러크들이 제거되는 과정 중 pH 상승 인자인 OH^- 도 어느 정도 함께 제거되기 때문으로 여겨지다.

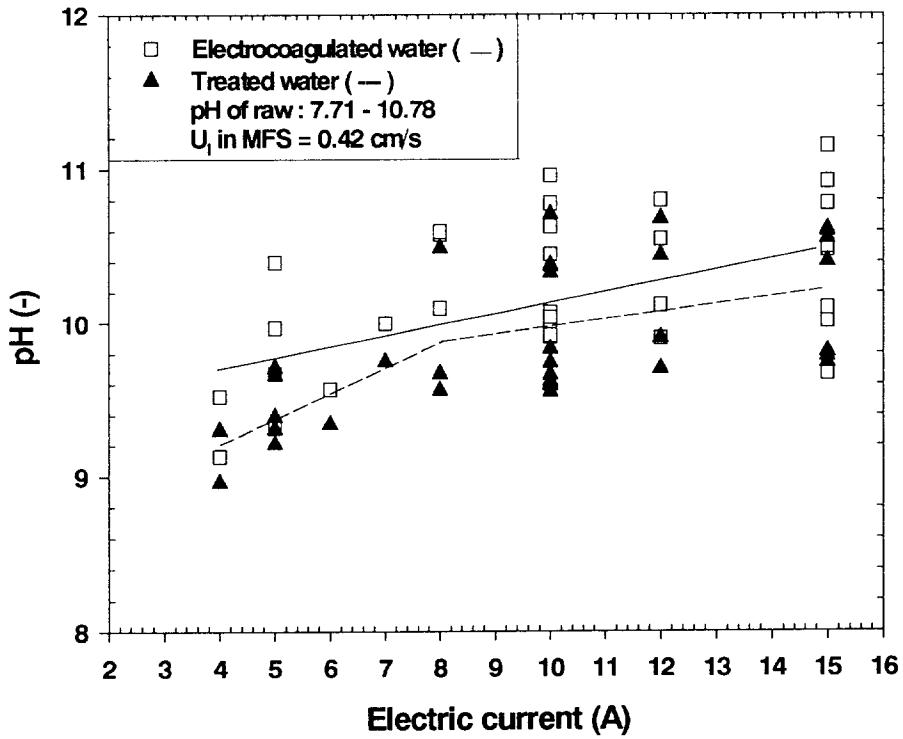


Fig. 22. Effect of electric current on pH.

4-7. 전기 전도도의 변화

본 연구에서 사용된 염색폐수의 전기 전도도는 1551 ~ 2052 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로, 일반적으로 알려진 염색폐수의 전도도 1000 ~ 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 범위 내에 포함된다. 전기응집 과정을 거치고 난 후의 전기 전도도는 Fig. 23에서 보는 바와 같이 2000 ~ 20000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 까지 상승하였으며, 전류의 세기가 높아질수록 그 상승폭이 크게 나타났다. 이것은 전기응집 과정 중 발생하는 Fe^{2+} , Fe^{3+} 등과 같은 이온성 물질로 인해 전기 전도도가 상승하게 되는데, 전류의 세기가 높을수록 이온성 물질의 발생량이 증가하기 때문에 전기 전도도의 값 또한 큰 폭으로 증가하게 되는 것이다.

자성 유체분리를 거친 후 다시 전기 전도도는 원수와 비슷한 1500 ~ 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 떨어지는 현상을 나타내었는데 이는 자성 유체분리 과정에서 전기 응집수내의 이온성 물질이 제거되기 때문으로 여겨진다.

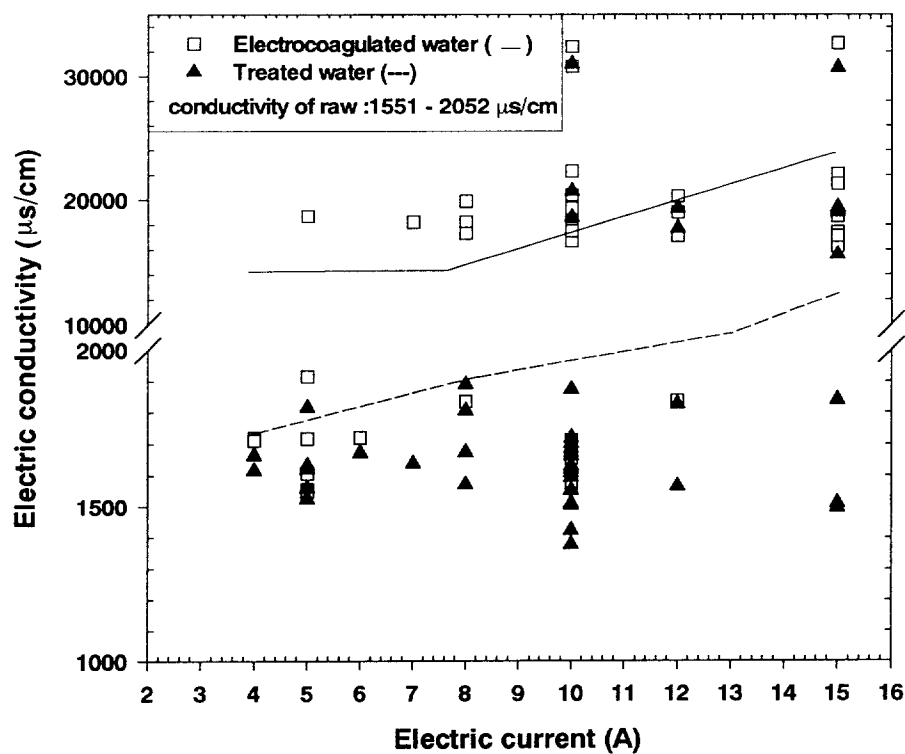


Fig. 23. Effect of electric current on electric conductivity.

4-8. 전력 소모량과 Fe 용출량

전력 소모량은 1시간 동안 전기가 하는 일의 양을 나타내는 것으로 전류, 전압과 밀접하게 관계되어 있다.

전력 소모량은 아래 식으로 계산하였다.

$$W = V \times I \times t \quad (3)$$

여기에서 W : 전력량 (Wh)

V : 전압 (V)

I : 전류 (A)

t : 시간 (hr)

식 (3)에서 알 수 있듯이 전력 소모량은 전류에 비례하여 증가하며 Fig. 24와 Fig. 25에서도 이를 확인할 수 있다. Fig. 24는 전류와 전기응집 장치로의 유입 선속도에 따른 전압의 변화를 나타낸 것으로 전류의 세기가 5 A에서 15 A로 증가함에 따라 전압도 대략 11 V에서 32 V까지 증가하였다. 전기응집 장치로의 유입 선속도에 대해서는, 확연한 차이는 없었으나 선속도가 낮아질수록 전압은 약간씩 상승하였다. 따라서 식 (3)을 기준으로 할 때 전류의 세기가 높아질수록 그리고 전기응집 장치로의 유입 선속도가 낮아질수록 전압이 증가하여 전력 소모량 또한 증가한다는 것을 알 수 있다.

전력 소모량은 전류 세기에 따라 큰 폭으로 상승하지만, Fig. 25에서 나타났듯이 전류의 세기가 동일할 때는 전기응집 장치로의 유입 선속도가 빨라

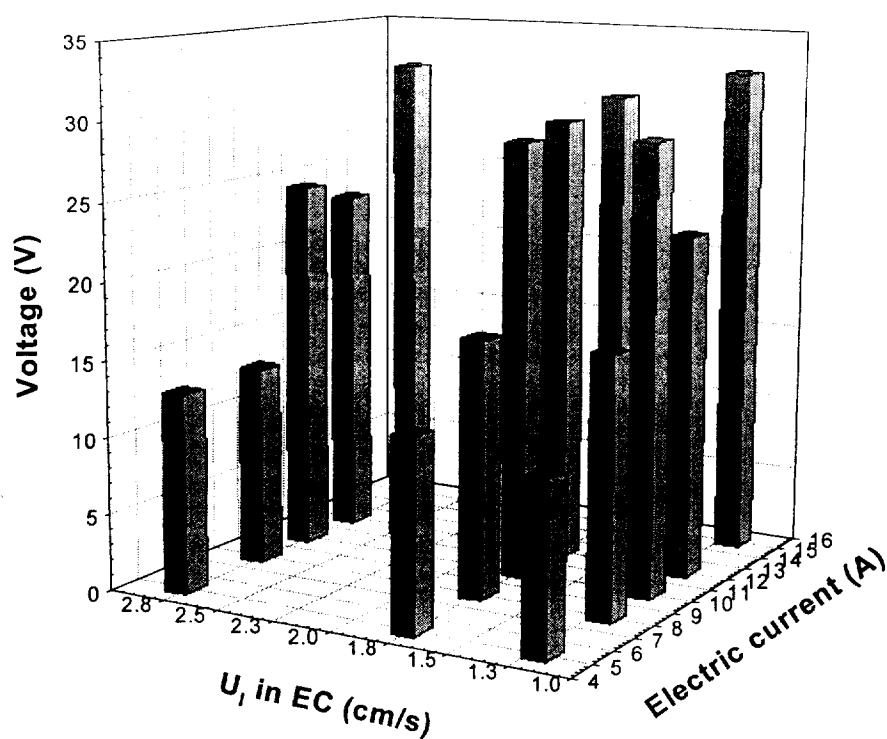


Fig. 24. Effect of electric current and linear velocity in EC on voltage.

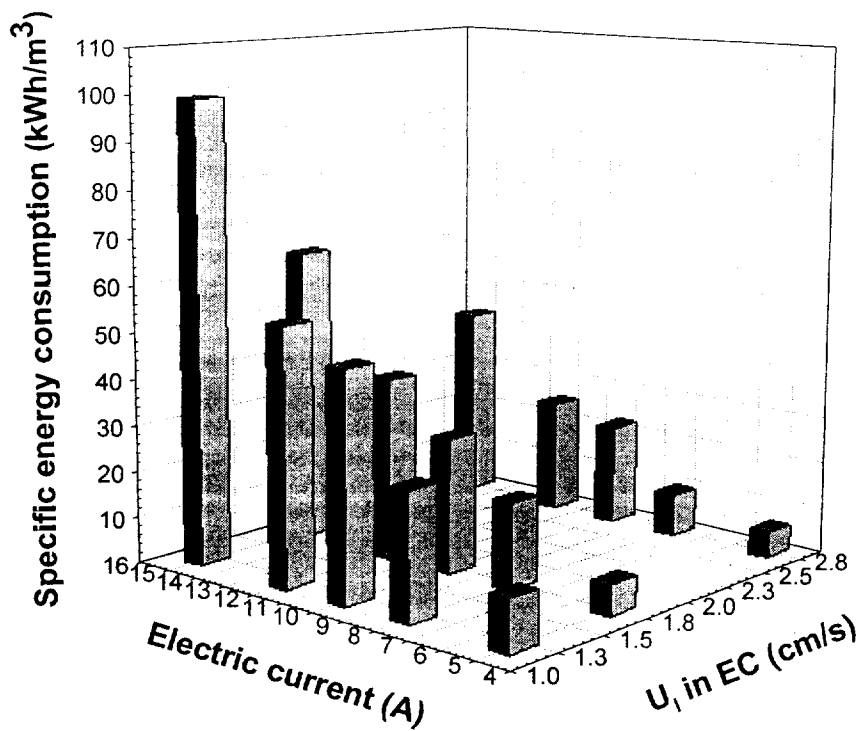


Fig. 25. Effect of electric current and linear velocity in EC on specific energy consumption.

지면 전력 소모량은 감소하는 현상을 나타내었다. 15 A, 1.20 cm/s에서 100 kWh/m³의 전력 소모량은 동일 전류, 2.77 cm/s에서 40 kWh/m³로 약 60 % 정도 낮아졌다. 이것은 전력 소모량이 전류 세기 뿐 아니라 전기 응집 장치로의 유입 선속도의 영향도 크게 받는다는 것을 의미하는 것으로 경제성을 고려할 때 자성 유체분리에서의 플럭의 제거율이 적정수준에서 유지되는 한 낮은 전류에서 높은 유입 선속도로 조업하는 것이 유리하다고 할 수 있겠다. 지금까지의 결과, 즉 플럭의 자화율, 부유고형물, 탁도, 색도, COD 등의 제거율 등을 바탕으로 추정해 볼 때 10 A, 1.75 cm/s의 전기응집 조건이 적정 수준으로 예상된다.

용해성 Fe 전극을 이용한 전기응집 반응에서 Fe 용출량은 전력 소모량과도 밀접한 관계가 있다. 특히, Fe 용출량의 계산은 전극 수명에 따른 전극의 교체시기를 결정하는 중요한 항목이다.

Fig. 26은 전력 소모량에 따른 Fe 용출량을 나타낸 것으로, 다음의 Faraday's law에 적용시켜 계산하였다[33].

$$W = \frac{I \times t \times M}{F \times n} \quad (4)$$

여기에서 W : 용출이온량 (g)

I : 전류 (A)

t : 시간 (s)

M : 원자량 (M = 55.845)

n : 전자수 (n = 2)

F : Faraday 상수 (F = 96,500 A/s)

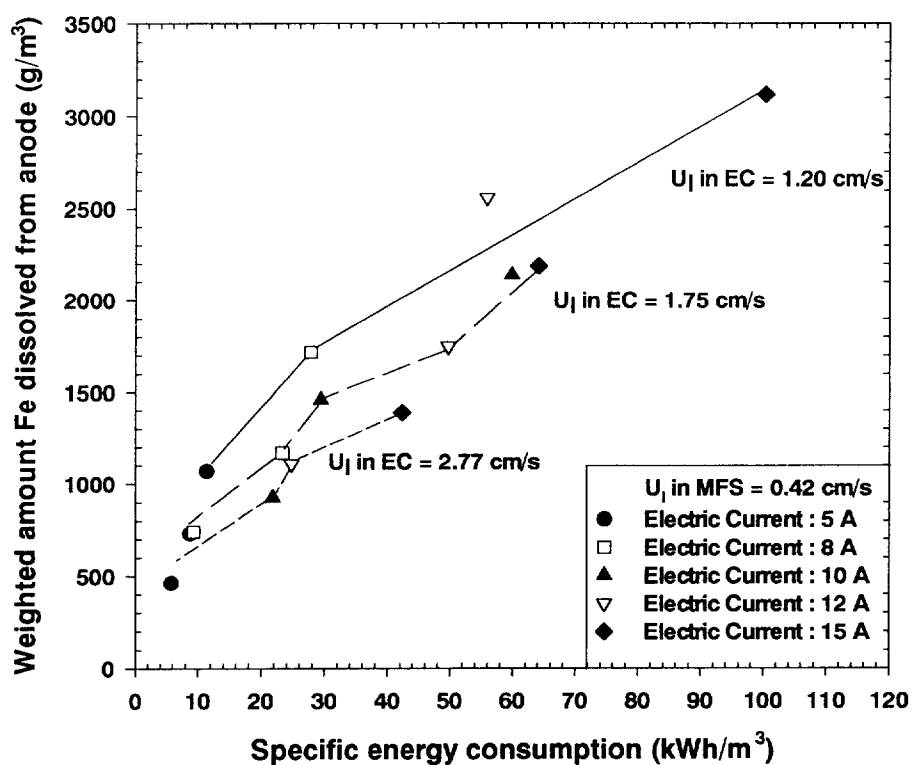


Fig. 26. Effect of specific energy consumption on the weighted amount of Fe dissolved from anode.

전력 소모량이 증가하면서 Fe 용출량도 증가하였다. 전력 소모량이 100 kWh/m³으로 최대일 때 Fe 용출량은 3100 g/m³으로 폐수 1m³ 당 약 3 kg의 Fe가 용출된다. 실제로 용해성 전극에서 용출되는 금속은 전해반응 뿐만 아니라 자연 부식에 의해서도 용출되기 때문에 이론치보다 10 % 정도 많이 용출되는 것으로 알려져 있다. 따라서 위의 계산치보다 더 많은 양이 용출된다고 할 수 있다. 따라서 전기 응집시 발생하는 Fe 용출량을 줄이는 방법을 강구해야 할 것이다.

또한 이론적 고찰에서 전기응집 처리법의 단점으로 언급된 바와 같이 Fe 전극을 사용할 경우 처리수 내에 Fe 이온의 농도가 증가할 수 있다는 점을 고려하여 본 연구에서도 8 A, 1.75 cm/s의 속도로 전기 응집한 응집수를 0.42, 0.93, 1.21, 1.42 cm/s로 자성 유체분리 탑내 공탑 액체 유속을 변화시켜 처리한 후 처리수 내의 Fe 이온농도를 측정해 보았다. 그 결과, 원수의 Fe 이온 농도가 0.52 ppm일 때 전기응집수의 Fe 이온 농도는 0.40 ppm이었고, 자성 유체분리 탑내 공탑 액체 유속이 1.21 cm/s 이상으로 증가하면서 Fe 이온의 농도가 응집수보다 높은 0.51 ppm을 나타내었다. 하지만 원수의 Fe 농도보다는 낮은 값이었고, 실제 수질환경보전시행규칙에 공고된 공단폐수 종말 처리구역의 용해성 Fe 함유량 방류 기준이 10 ppm 이하로 규정되어 있기 때문에 Fe 전극에서 용출되는 양뿐만 아니라, 염색폐수 Fe 함유량이 영향을 주지는 않는다.

5. 결론

염색폐수를 대상으로 적용한 Fe 전극을 이용한 전기응집과 자성 유체분리 조합 공정에 대한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 전기응집 과정에서는 전류의 세기가 높고 전기응집 장치로의 유입 속도가 낮을수록, 자성 유체분리 과정에서는 공탑 액체 유속이 낮을수록 처리수의 부유 고형물과 탁도, 색도, COD의 제거율이 높았으나, 전기응집과정에서의 변수(전류, 전기응집 장치로의 유입속도)가 폐수의 처리에 더 큰 영향을 끼치는 것으로 나타났다.
2. 최종 처리수의 COD 제거율은 약 80 %로써 부유 고형물(최대 99 %), 탁도(최대 98 %), 색도(최대 96 %)와 비교했을 때 상대적으로 낮은 수치를 나타냈으며 그 이유는 염색폐수에 포함된 용해성 입자가 제거되지 않고 잔존하기 때문으로 여겨진다.
3. 전기응집 단계 후 응집수의 pH는 10 ~ 11로 상승했으며, 전류의 세기가 높아질수록 pH 상승폭도 컸다. 자성 유체분리를 거친 후에는 pH가 9 ~ 10으로 약간 감소하는 현상이 나타났다.
4. 전기전도도의 경우도 pH와 마찬가지로 전기응집을 한 후 2000~20000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 까지 상승하였으며, 전류의 세기가 높을수록 상승폭이 컸다. 자성 유체분리 후의 전기 전도도는 원수와 비슷한 1500 ~ 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 까지 감소하였다.
5. 전력 소모량은 전류의 세기가 높아질수록 전기응집 장치로의 유입 선속

도가 낮아질수록 높았으며 15 A, 1.20 cm/s의 속도로 전기응집 장치에 유입될 때 100 kWh/m³의 최대 전력 소모량을 나타내었다. 이 조건에서의 철 용출량은 대략 3 kg/m³으로 이 또한 전력 소모량에는 비례하여 증가하나 전기응집 장치로의 유입 선속도에는 비례하여 감소하는 경향을 나타내었다.

본 전기응집과 자성 유체분리를 조합한 공정은 부유 고형물, 탁도, 색도 측면에서 높은 제거율을 나타냈으며, COD의 추가 제거를 위한 전기응집 장치의 구조적 개선이나 고도 처리 장치를 추가한다면 충분히 현장 적용 가능성이 있는 공정으로 여겨진다.

참고문헌

1. The Federation of Korea Environmental manager, **11**, 36-46 (2000)
2. D. Mills, J. AWWA, **92**, 34-43 (2000)
3. 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)
4. P. M. Yeo, Y. H. Kim, K. H. Suh and I. K. Suh, Theories and Application of Chemical Engineering, **3**, 2933-2936 (1997)
5. M. J. Matteson, R. L. Dobson, R. W. Glenn, Jr., N. S. Kukunoor, W. H. WaitsIII and E. J. Clayfield, Colloids and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects **104**, 101-109 (1995)
6. S. J. Kim and J. U. Moon, J. Korean Soc. Environ. Engineers, **19**(3), 391-402 (1997)
7. T. J. Lee, K. H. Han, H. S. Yi and J. K. Kim, J. Korean Soc. Water Quality, **15**(1), 71-77 (1999)
8. M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga and D. L. Cocke, J. Hazardous Materials, **B84**, 29-41 (2001)
9. J.-S. Do and M.-L. Chen, J. Applied Electrochemistry, **24**, 785-790 (1994)
10. X. Chen, G. Chen and P. L. Yue, Separation and Purification Technology, **19**, 65-76 (2000)
11. K. Rajeshwar and J. G. Ibanez, "Environmental Electrochemistry", Academic Press (1997), Chapter 5.
12. N. Biswas and G. Lazarescu, Intern. J. Environmental Studies, **38**, 65-75 (1991)

13. C. T. Tsai, S. T. Lin, Y. C. Shue and P. L. Su, Water Research **31**(12), 3073-3081 (1997)
14. Whang, G.D., Kim, M.H. and Cho, C.H., J. Korean Soc. Environ. Engineers, **19**(10), 1333-1344 (1997)
15. E. A. Vik, D. A. Carlson, A. S. Eikum and E. T. Gjessing, Water Research, **18**(11) 1335-1360 (1984)
16. M.-F. Pouet and A. Grasmick, Water Science Technology, **30**(3-4), 275-283 (1995)
17. 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)
18. Ministry of Science & Technology , Foreign Science & Technology Trends, **344**, (1998)
19. P. M. Yeo, Y. H. Kim and H. G. Kim, HWAHAK KONGHAK, **38**(5), 653-660 (2000)
20. S. Kurinobu and S. Uchiyama, IEEE Transactions on Magnetics, Mag-**18**(6), 1526-1528 (1992)
21. Y. Wong, E. Forssberg and R. J. Pugh, Mineral Engineering, **6**(5), 537-546 (1993)
22. Y. Terashima, H. Ozaki and M. Sekine, Water Research, **20**(5), 537-545 (1986)
23. Y. H. Kim, K. H. Suh and C. S. Oh, HWAHAK KONGHAK, **38**(2), 277-281 (2000)
24. Y. H. Kim, P. M. Yeo, S. H. Shin, K. H. Suh, H. G. Kim and C. S. Oh, HWAHAK KONGHAK, **38**(5), 739-744 (2000)

25. Y. H. Kim, P. M. Yeo, K. H. Suh, H. G. Kim, U. C. Chung and S. H. Kim, J. Korean Fish. Soc., **32**(5), 649-653 (1999)
26. The Japan Society of Industrial Machinery Manufactures, Introduction of Japanese Advanced Environmental Equipment, 171 (1996)
27. S. H. Lin and C. F. Peng, Water Research, **28**(2), 277-282 (1994)
28. The Federation of Korea Environmental Manager, **11**, 38-43 (1999)
29. S. H. Lin and M. L. Chen, Water Research, **31**(4), 868-876 (1997)
30. S. H. Lin and C. F. Peng, Water Research, **30**(3), 587-592 (1996)
31. G. Ciardelli and N. Ranieri, Water Research, **35**(2), 567-572 (2001)
32. S.-F. Kang and H.-M. Chang, Water Science Technology, **36**(12), 215-222 (1997)
33. K. H. Cheng, H. I. Chei, O. J. Jung, C. N. Chol and J. K. Jung, J. Korean Environ. Sci. Society, **9**(1), 95-99 (2000)
34. J. Szynekarczuk, J. Kan, T. A. T. Hassan and J. C. Donini, Clays and Clay Minerals, **42**(6), 667-673 (1994)
35. U. B. Ogutveren, N. Gonen and S. Koparal, J. Environ. Sci. Health, **A27**(5), 1237-1247 (1992)
36. Y. K. Kim and M. Y. Oh, J. Korean Soc. Environ. Engineers, **22**(8), 1429-1439 (2000)

Appendix A. 연구 목록

1. 정기학술지 논문

- 1) 자성유체분리에 의한 오수의 고도처리
<김용하, 여평모, **신수희**, 김행구, 오창섭>
화학공학, **38**(5), 739~744 (2000)

2. 학술발표회 논문

- 1) 염색 폐수내 오염물 제거에 전기응집과 자성 유체분리의 조합공정 적용
<**신수희**, 김용하, 서근학>
'00 춘계 한국 화학공학회 학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, **6**(1), 1377~1380, 2000
- 2) 화학응집과 자성 분리를 이용한 하수 내 오염물질의 고도처리
<**신수희**, 김용하, 서근학, 김남술, 손선기>
'00 추계 한국 화학공학회 학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, **6**(2), 3913~3916, 2000
- 3) Combined Process of Electrocoagulation and Magnetic Fluid Separation : Application to the Removal of Contaminant from Dye Wastewater
<Yong-Ha Kim, **Su-Hee Shin**, Kuen-Hack Suh, Hang-Goo Kim>
The Seventh Asian Conference on Fluidized-Bed and Three-Phase Reactors, 373~378, 2000
- 4) 산업폐수내 전기응집된 오염물 제거에 자성 유체분리의 적용
<**김용하**, **신수희**, 서근학, 김행구>
The proceedings, The 2nd Korean Conference on Aerosol and Particle Technology, 43~44, 2000
- 5) 하수 슬러지를 이용 제조한 벽돌의 특성
<**신수희**, 김용하, 정수경, 김랑희>
'01 춘계 한국 화학공학회 학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, **7**(1),

1513~1516, 2001

6) 자성 유체분리를 이용한 폐수 처리

<김용하, 신수희, 정수경, 김랑희, 서근학>

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

7) 전기응집과 자성유체분리의 조합공정을 이용한 염색폐수의 처리

<신수희, 김용하, 서근학, 정종식>

'01 추계 한국 화학공학회 학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, 7(2),
4315~4318, 2001

감사의 글

대학원 2년의 기간은 지금까지 살아온 날들 중 어떻게 보면 가장 기억에 남는 기간이 될 것 같습니다. 대학원 동기없이 혼자라는 것에 지치고 힘든 시기였지만, 김용하 교수님의 지도하에 가야할 길을 제대로 찾을 수 있었던 것 같습니다. 여러 가지 면에서 도움을 주셔서 감사 드립니다.

같은 건물이 아니어서 자주 뵙지는 못했지만 가끔씩 뵈는 때마다 반갑게 맞아주시는 서근학 교수님, 편안함을 느끼게 해주신 임준혁 교수님, 저에게 새로움을 일깨워주신 이경범 교수님, 그 외 화학공학과 모든 교수님들께 감사 드립니다.

그리고, 우리 분체 공학 연구실과 함께한 선배, 동기, 후배들에게도 고마운 마음을 전합니다. 특히, 거의 대학원 생활 2년간을 함께 지낸 수경아....고마워. 옆에서 참 큰 힘이 되었다. 귀여운 우리 막내 정언이와 무똥똥하지만, 듬직한 태완이, 뒤늦게 들어와서 방장 노릇하는 정태, 너희들 덕분에 대학원을 즐겁게 마무리할 수 있다고 생각한다. 그리고 공주방 야시들(?) 대표인 회정아, 항상 웃는 모습 잃지 말고, 작고 깜찍한 정아, 예의바르고 착한 지현아도 고마워. 대학원 입학 동기(?)이자 선배이고 이제 아저씨가 되는 성우 선배, 좋은 충고 많이 해주신 만식 선배, 명환 선배, 앞방 물건 빌릴 때마다 투덜대는 진영 선배, 만능 살림꾼인 동훈이, 그리고 학과사무실의 대표 정샘과 장샘, 그동안 고마웠습니다.

논문 실험할 때 여러 가지 면에서 도움을 많이 주신 옥성화학의 정종식 과장님께 특별히 감사드립니다. 과장님께 들은 충고, 조언들이 많이 도움이 되었습니다. 앞으로 하시는 일 다 잘 되시길 바랍니다.

마지막으로 부모님과 하나님께도 감사의 말씀을 올립니다. 대학원 과정까지 뒤에서 묵묵히 바라보시고 힘을 주셨기에 제가 무사히 졸업할 수 있었습니다.

앞으로의 저의 인생에서도 항상 긍정적인 자세로 웃으면서 힘차게 살아가도록 하겠습니다. 모든 분들께 감사드립니다.

2001. 12.

신 수 희