

오존처리수의 전기응집처리 연구

박 영 규
대진대학교 화학공학과

Study of Wastewater Treatment in the Continuous Electro-Coagulation Plug Flow Reactor after Ozone Treatment

Young Gyu Park
Dept. of Chemical Engineering

Abstract

The water treatment by electrochemical method was performed to increase the yield of production. Continuous plug flow reactor was operated to treat poultry and domestic wastewaters. Experimental results were compared with experimental results of the wastewater treatment by chemical coagulation, they were increased over 10% in the removal efficiency of COD and the production rate of sludge was reduced by 30%. Ozone utilized to degrade or change the organic chemical structures, which removal efficiency increased to 20% in the electro-coagulation reactor. Economic evaluation was performed to estimate total cost of electro-coagulation reactor in comparison with that of chemical coagulation method. The total cost to treat 1000 ton/day of domestic wastewater was reduced by 50%.

I. 서 론

응집 침전을 이용한 처리공정은 수처리 공정 전반에서 가장 널리 사용하는 물리화학적 단위공정으로써, 일반적으로 이중 층 압축, 흡착 및 전하의 중화, 응집, 입자간 가교결합의 메카니즘에 의해 오염물질의 제거반응이 일어나는 것이다. 특히 철이나 알루미늄과 같은 금속성염을 이용한 응집반응에서는 흡착 및 전하의 중화에 의한 응집 메카니즘이 주를 이룬다. 고분자 응집제를 비롯하여 황산알루미늄, 황산철, 수산화나트륨 등의 응집제를 투여한 응집침전방식은 폐수의 성상에 따라 사용 응집제의 양이 달라지며 침강속도와 발생하는 슬러지의 양이 문제가 되고 있다.

이러한 응집침전공정의 개선을 위하여 전극을 이용한 전기화학적 개념의 수처리시스템이 철이나 알루미늄을 이용한 폐수처리 공정 연구가 구미 선진국을 중심으로 연구 개발되고 있다. 전기응집에 의한 주요 제거대상물질이 중금속, 분자량이 큰 유기오염원, 박테리아 등 미생물에 적용이 가능하며 주요 처리분야는 음용수 처리, 슬러지 처리, 고형물이 많은 부유물이나 콜로이드성 물질, 단백질 등의 섬유질 제거에 적당하다. 이와 같이 전기응집장치를 사용하는 가장 큰 이유는 화학 응집제를 대체해서 사용하는 것이며 다양한 폐수처리에 사용할 수 있을 뿐 만 아니라 설치가 간편하면서 난분해성 유기물제거가 가능하기 때문이다. 그러나 용성 물질 제거가 쉽지 않으며 전력소모량이 크고

폐수성상마다 운전조건이 상이하어 이를 적절히 조절할 수 있는 지식이 요구된다.

이와같이 알루미늄을 이용한 전기응집에 의한 폐수처리방법은 수산화 알루미늄의 플록 형성을 위해 알루미늄전극을 이용하고 응용분야로는 음용수내 플루오라이드 제거를 위한 정수분야¹⁾와 생활오수 및 폐수처리²⁾를 위한 분야에 적용하고 있다. 이러한 일련의 연구들을 토대로 전기응집을 이용하게 되면 폐수의 색도 제거가 높고 슬러지 발생량이 적으면서 반응시간 및 설치면적이 적어 폐수처리를 저렴한 비용으로 설치 운영할 수 있다는 점이 크게 작용하고 있다.

본 연구에서 사용된 축산폐수나 생활오수를 화학적 처리방법으로 사용하는 경우에 화학약품비용뿐 만 아니라 발생된 슬러지 처분 비용 등이 매우 높기 때문에 이러한 점을 고려하여 처리공정의 유지 및 관리가 간단하면서 처리비용이 저렴하고 효율적으로 유기물을 제거할 수 있는 공정개발이 요구된다.

그러므로 본 논문은 실험적인 방법으로 폐수처리 효율을 증가시키면서 화학응집침전방식과 전기응집 침전방식간의 슬러지 발생량, 설치면적, 운전비용 등을 점검하여 전기응집에 의한 처리효과가 높다는 것을 실험적으로 밝히는 데 목적이 있다.

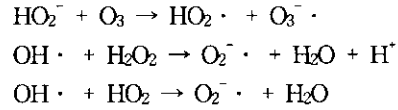
II. 반응메카니즘

1. 수중에서 오존의 반응메카니즘

오존과 유기물의 반응은 두가지경로를 가지는데 오존과 직접반응을 갖거나 오존이 먼저 분해하고 OH라디칼이 유기오염물질과 반응하는 경우이다. 전자의 경우는 반응속도식이 간단하게 표현할 수 있으나 후자의 경우는 오존의 분해경로가 상대적으로 복잡하여 반응 속도식도 복잡하고 부산물도 서로 다르게 나타나므로 이에 대한 기존의 연구조사가 필요하다. 본 연구에서 유기물과의 반응메카니즘은 후자의 경우를 중심으로 반응메카니즘이 조사되었으며 아래 반응메카니즘의 규명내용대로 반응속도식을 규명하였다.

수중의 오존과의 반응은 라디칼의 개시반응을 구성하는 과산화수소의 이산화형태와의 반응을 통

해 아래와 같이 분해가 이루어진다.



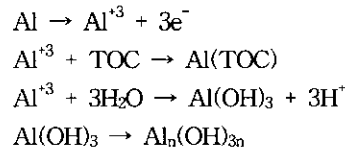
위의 반응에서 보듯이 수산화 및 오존라디칼 등은 유기물을 분해시키며 pH는 중성(pH=7.0)인 경우 오존의 분해 속도가 높아지는 것으로 나타나고 있다.

2. 전기응집 반응메카니즘

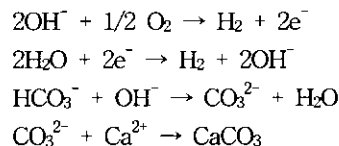
전기응집은 전기분해에 의한 직접적인 이온의 발생을 포함하며, 일반적으로 양극에 알루미늄 및 철 등의 용해성 전극을 사용하여 연속적으로 양극 주변에 금속 양이온을 공급함으로써 반응이 일어난다. 생성된 금속 양이온은 전기장의 힘과 농도구배에 의해서 대류, 확산되며 콜로이드와 같은 입자들과 전기적으로 결합하여 중성화되어 응집 침전된다.

알루미늄 전극판을 이용한 양전극은 적절한 pH에서 Al^{3+} 가 전해반응 중에 산화되어 이온상태로 용출되며 음극에서 물의 전해에 의해 생성되는 OH^- 와 결합하여 응집제의 역할을 할 수 있는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 생성된다. 결국 고분자화한 $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 은 오염원과 상호결합하려는 경향이 뚜렷하며 무기물 및 유기물 등의 오염물을 $\text{Al}_n(\text{TOC})_{3n}$ 으로 결합하여 응집 침전시킨다.

양전극에서 발생가능한 화학반응 메카니즘식은 아래와 같다.



동시에 일어나는 음전극에서의 또 다른 반응 메카니즘식은 다음과 같다.



즉, 음전극의 높은 pH에서 관찰되는 현상은 탄산이 생성되어 침전이 생성되는 이론적인 결과를 나타내고 있다. 이러한 반응은 알루미늄 전극내 전기저항이 생겨 오히려 화학침전반응에 역행하는 경향을 나타낸다. 그러므로 알루미늄전극을 이용한 전기응집은 유기오염원을 제거하는 데 기초를 두고 있다.

III. 실험

1. 실험장치

본 실험에 사용된 연속식 전기응집처리 반응기는 Fig. 1에서 보듯이 크게 연속반응장치, 교번직류전환장치 그리고 원수조로 구분된다. 연속반응장치는 20ℓ 부피를 가지며 모양은 사각형 아크릴 반응조로서 전극의 (+)와 (-)가 교차로 교번되도록 전극판을 유체흐름의 평행방향으로 설치하였다. 반응기의 제원은 길이가 200cm, 폭이 38cm, 높이가 110cm의 pilot plant를 설치하였으며 내부의 전극 배열은 샌드위치식으로 6점이 전극의 (+)와 (-)가 교체되도록 제작하였다. 전기응집에 사용되는 전원은 직류로써 전원을 통하여 공급되며 전극의 제질은 알루미늄을 사용하였다. 오존발생기는 최대오존발생용량 20g/hr을 가진 현대오존발생기(HOS-20V)를 사용하였고, 수중에서 5ppm이하의 오존의 농도를 유지하도록 제어되었으며, UV photometer가 장착된 PCI제품의 오존측정기를 이용하여 측정하였다.

2. 실험조건

본 연구에서 사용된 폐수는 세가지가 사용되었으며 생활오수는 남양주시 소재 호텔에서 발생하는 생활오수를 사용하였고 축산폐수는 경기북부 포

천읍내 가축사육장에서 발생하는 축산폐수를 사용하였다. 발생하는 폐수원수의 성상은 아래와 같다.

탁도의 단위는 NTU이고 색도의 단위는 CU이다.

3. 실험분석방법

전기응집실험은 양극과 음극에 알루미늄 전극을 사용하여 폐수의 전기응집처리 효과를 연속적으로 관찰하였다. 폐수 처리결과는 COD, TOC, pH, 탁도 등으로서 응집성능 평가의 항목들을 위주로 실험을 수행하였다. 본 실험에 관련된 수질분석은 수질오염공정시험법에 의거하여 실시하였으며 분석에 사용된 TOC analyzer는 Shimatzu의 5000A기종, 탁도 측정기는 DCE-10을 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 생활오수의 처리효율 비교

생활오수의 전기응집처리를 1회, 2회 그리고 3회에 걸쳐 연속적으로 전기응집처리한 결과를 그림2에 나타냈다. 색도의 경우는 1회처리 후 50%이상의 제거효과를 나타내고 2회, 3회에 걸쳐 65%, 76%이상의 처리결과를 나타내고 있다. 결국 3회처리후 침전조에 침전시켜 상등액을 분석해 본 결과 COD가 48%, TOC는 52%, SS는 69%, TDS는 27%, 탁도는 82% 그리고 색도는 85%의 처리효율을 나타냈다.

또한 0.001 μ m이하로 이루어질 수 있는 총 용존고형물인 TDS의 처리효율은 3회에 걸쳐 처리한 결과 31.4%를 나타내고 있다. 위의 폐수처리수를 다시 0.4 μ m GFC필터에 여과한 후 원수와 처리수를 비교한 결과는 아래와 같다.

Table 1. Chemical characteristics of wastewater

wastewater	COD	TOC	TDS	Turbidity	Color	NH ₄ -N
Municipal wastewater	62.4	37.2	2860	16.7	327	
Animal wastewater	1248	260	4210	47.27	528	565

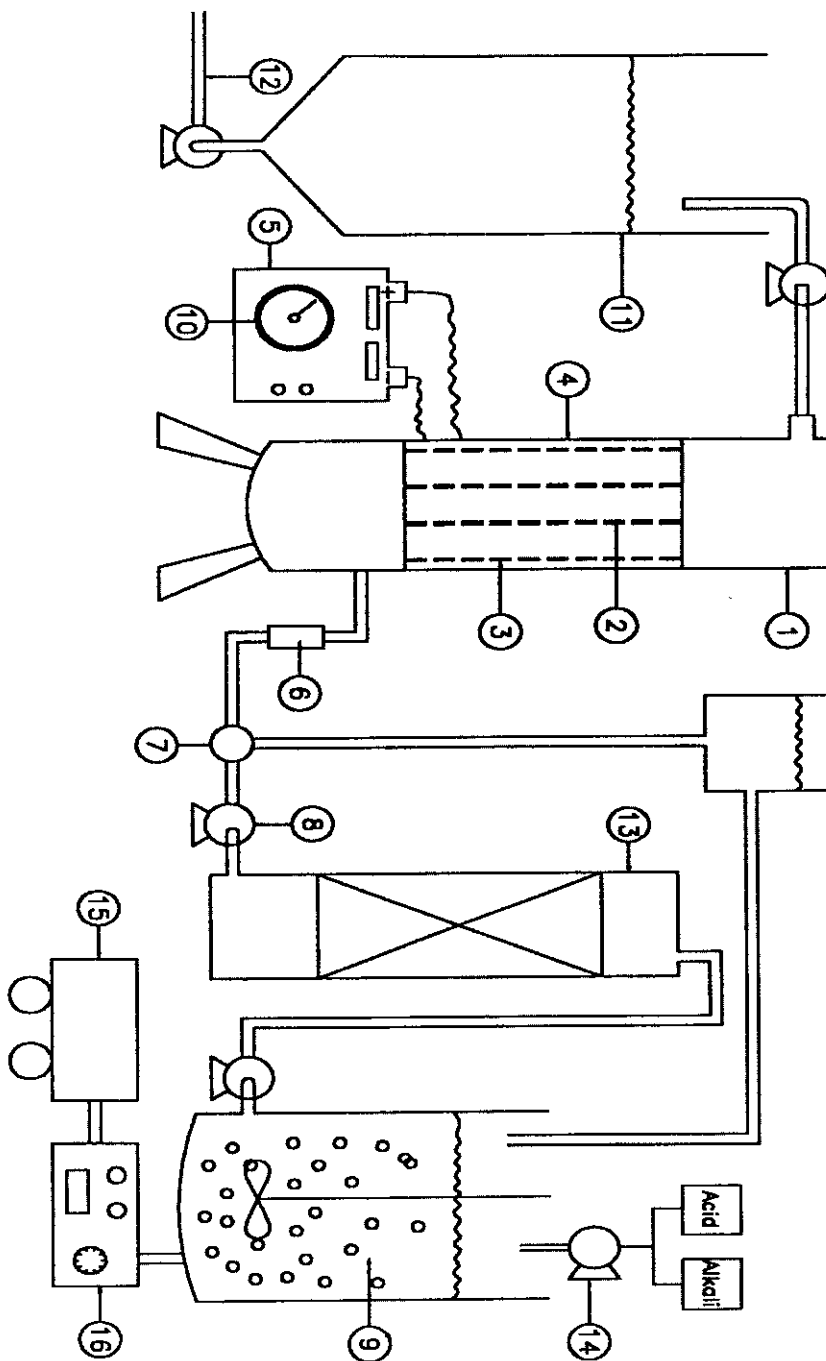


Fig. 1. Schematic diagram of pilot plant (1 : Electro-coagulation reactor, 2 : +Al plate, 3 : -Al plate, 4 : Reactor, 5 : Power supply, 6 : Flowmeter, 7 : Dispenser, 8 : Pump, 9 : Ozone reactor, 10 : Digital recorder, 11 : Tank 12 : Inlet pipe, 13 : Sand filter, 14 : Chemicals, 15 : Compressor, 16 : Ozone generator)

Table 2. Treatment results of municipal wastewater

unit : (mg/ℓ)

Item	Raw water	Final treatment	Treatment efficiency(%)
COD	48.0	23.6	50.8
TOC	33.1	15.1	54.4
Turbidity (NTU)	6.0	0.553	9.10

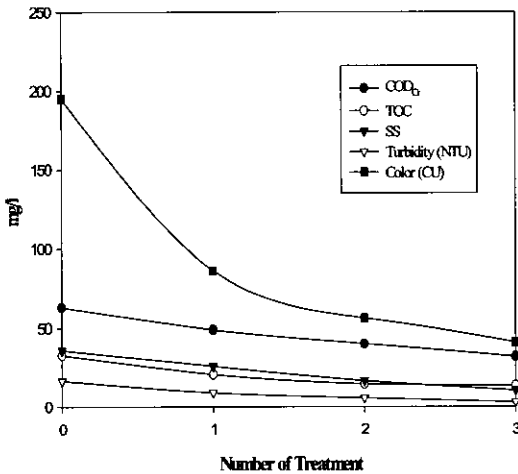


Fig. 2. Treatment efficiencies of domestic wastewater

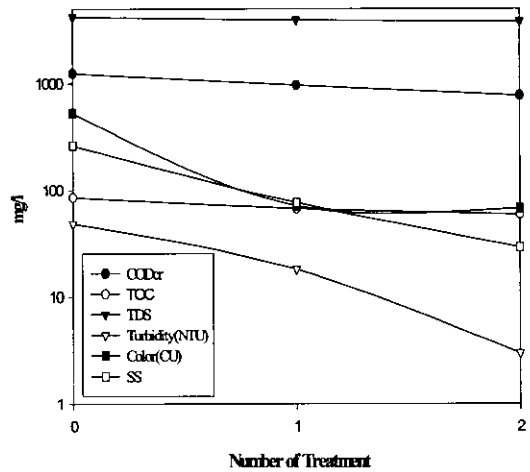


Fig. 3. Treatment efficiencies of poultry wastewater

2. 축산폐수의 처리효율비교

전기응집에 의해 연속적으로 2회에 걸쳐 축산폐수를 처리한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 생활오수에서의 전기응집을 이용한 폐수처리결과와 마찬가지로 색도 및 탁도 등은 급격히 감소하여 나타나지만 용존유기물의 처리결과는 급격히 떨어지지 않는 것으로 나타나고 있다. 2회에 걸쳐 전기응집 처리 결과, 색도와 탁도는 각각 86%와 92%의 처리효율을 나타내는 반면에 COD는 38%, TOC는 19% 나타냈으나 NH₄-N의 경우는 거의 처리되지 않는 것으로 나타났다. TDS는 9.5%처리되는 결과를 얻었으며 생활오수와 같은 방법으로 폐수처리수를 다시 0.4μm GFC필터에 여과한 후 원수와 처리수를 비교한 결과는 아래와 같다.

이상의 결과를 놓고 볼 때, 축산폐수의 처리는 생활오수에 비해 용존 유·무기물의 처리결과가

떨어지는 것으로 나타났으며 이는 무기물에 의한 처리가 전기응집의 의해 잘 처리되지 않는 것으로 나타났다.

3. 화학응집 침전방법과의 비교

본 실험은 기존의 화학응집과 전기응집에 의한 처리효과를 비교하고 폐수성상에 따른 폐수처리효율을 비교분석하기 위해 실험이 수행되었다. 표4는 Al₂(SO₄)₃를 이용한 화학응집에서 생활오수의 처리효과를 응집조와 침전조에서 처리되는 폐수의 처리효율을 나타내고 있다. 처리효율을 비교하였을 경우에 화학응집보다 BOD인 경우에 9%, SS인 경우에는 10%이상 처리효율이 증가하는 것으로 나타났다. 이상과 같이 생활오수를 대상으로 전기응집과 화학응집을 실험한 결과, 본 실험이전에 과거 침출수를 이용한 실험결과³⁾와 처리효율이 비슷하

Table 3. Treatment results of animal wastewater

unit : (mg/ℓ)

Item	Raw water	Final treatment	Treatment efficiency(%)
COD	1071	714	33.3
TOC	84.6	68.7	18.8
Turbidity (NTU)	47.2	3.7	92.0

Table 4. Comparison of electro-coagulation and chemical coagulation

Item Unit	Chemical coagulation method				Electro-coagulation Method			
	BOD		SS		BOD		SS	
	conc. (mg/l)	treatment eff. (%)	conc. (mg/l)	treatment eff. (%)	conc. (mg/l)	treatment eff. (%)	conc. (mg/l)	treatment eff. (%)
Raw water	200	-	250	-	200	-	250	-
Coagulation	70	65	35.6	85	52	74	11.9	95
Sedimentation	21	70	28.5	20	15.6	70	9.5	20

Table 5. Comparison of operation cost

treatment amount : 1,000ton/day

Treatment Method	required area (py)	operation cost									remark
		chemicals		sludge		electricity		change of aluminium plate		total cost (10 ⁴ ₩/yr)	
		use (t/yr)	cost (10 ⁴ ₩/yr)	generation (t/yr)	cost (10 ⁴ ₩/yr)	use (MWh/yr)	cost (10 ⁴ ₩/yr)	use (ea/yr)	cost (10 ⁴ ₩/yr)		
Gravitation	423.1	-	-	517.4	1,966	98.1	441.7	-	-	3,407	No use of gravitational method
Chemical coagulation	331.6	212.6	14,265	906.3	3,444	91.5	411.8	-	-	18,121	
Electro-coagulation	269.1	-	-	626.3	2,379	1,035.7	4,660.7	1,000	2,000	9,040.7	

게 나타났다.

Table 5는 1일 기준으로 생활오수 1,000톤의 폐수를 처리하는 경우에 전기응집과 화학응집에 의한 운전비용을 표로 나타낸 것이다. 전기응집의 경우에 화학응집제를 거의 첨가하지 않기 때문에 화

학응집에 비해 슬러지 발생량이 30%이상 감소하는 것으로 나타났다. 전체적인 운전비용을 비교하였을 경우에도 전기응집처리방법이 화학응집에 의한 처리방법에 비해 처리비용이 절반이하로 줄어드는 것으로 나타났다.

또한 설치면적에 있어서도 화학응집에 의한 처리방식에 비해 전체 소요면적이 20%이상 줄어드는 것으로 나타났다.

4. 전기응집 반응기에서 오존처리수의 유기물제거 효과

오존산화법과 다른 고도처리방법을 공정상에 병행하는 경우에 오존을 산화제로 전기응집기에 동시에 이용하는 것은 아니고 폐수의 오존분해 처리한 후에 오존처리수와 전극표면에서 전기화학적 반응과 동시에 오존-전해반응에 의해 생성된 화학 반응물의 상호작용에 의한 것이다. 그림4에서 알 수 있듯이 오존처리수를 전기응집반응기에서 처리하는 경우에 전기응집을 단독 처리하는 경우보다도 처리효과가 우수하다.

Fig. 4는 전기응집 반응기내로 오존의 주입농도에 따른 염색폐수의 처리효과를 그림으로 나타낸 것이며 오존 주입농도가 3g/min인 경우는 처리효율의 변화가 미미하게 나타나고 있으나 전기응집과 함께 처리하는 경우는 15%이상 증가하는 결과가 나타났다. 이것은 오존을 이용하여 처리하는 경우에 화학폐수내 용존 유기화합물의 화학적 성상 변화가 일어나며 이는 전기응집조내에서 폐수응집이 좀 더 원활히 일어나며 이는 폐수의 응집처리 효과가 높아져 폐수내 TOC변화가 높게 나타나는 결과이다.

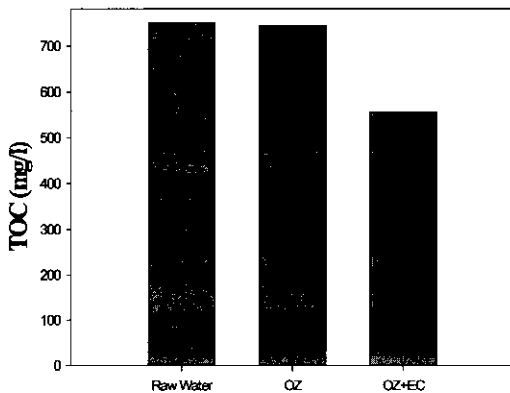


Fig. 4. Comparisons of treatment of textile wastewater using ozone in the electro-coagulation reactor

5. 오존, 과산화수소를 이용한 처리수의 전기응집반응에 미치는 영향

Fig. 5로 부터 투입되는 과산화수소의 양을 달리한 경우에 대한 전체 과산화수소 투입량에 따른 잔류 유기화합물량의 변화를 나타낸 그림이다. 모든 경우에 있어서 일정시간 과산화수소가 투입되는 동안 상대적으로 적은 양의 과산화수소보다는 다량의 과산화수소를 이용하는 경우에 유기물 분해속도가 빠르게 나타나고 있다.

과산화수소가 물 속에서 hydroperoxide 이온으로서 존재 할 때와 과산화수소를 물에 넣지 않고 오존과 반응시켰을 경우에 비해 반응속도의 정수는 1000배이상의 상당한 차이를 보이며 반응속도가 빨라진다. 이와 같이 수중에서 오존의 분해는 물자체(H_2O , OH^- , H_3O^+)에 의해 분해되어 $OH\cdot$ 의 라디칼이 생성되며 실제의 경우에 유기물이 라디칼 연쇄반응을 억제하는데 반하여, 과산화수소는 오존의 분해 뿐 만 아니라 유기물분해에 있어서 촉진제의 역할을 한다. 화학반응적으로도 H_2O_2/HO_2^- 는 H_2O/OH^- 와 유사하게 수중에서 오존과 반응하나 HO_2^- 의 높은 반응성으로 인해 오존과의 라디칼 연쇄반응시 화학적으로 폭발반응이 일어난다. 이번 실험은 과산화수소의 농도를 10ppm으로 하여 오존의 농도를 달리하였을 경우에 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 과산화수소는 오존과 반응으로 인해 유기물 제거율이 증가하였다.

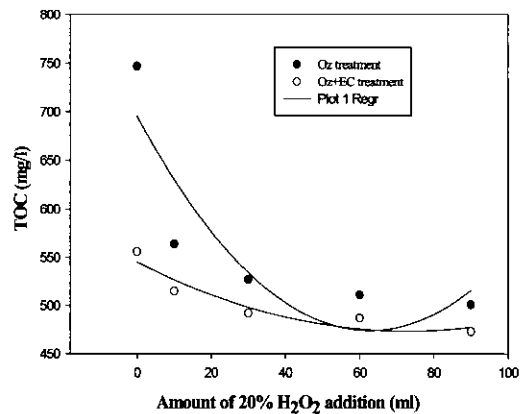


Fig. 5. Comparisons of treatment of ozone and ozone+H₂O₂ using textile wastewater in the electro-coagulation reactor

또한 오존과 과산화수소 농도의 경우에서 오존이 수중에 반응하여 용존 오존 생성속도가 떨어짐을 볼 수 있는데, 이 같은 현상은 지나치게 많은 양의 과산화수소는 오존과의 직접 반응 시 과산화수소와의 경쟁반응에 의해 유기물들의 산화력을 저하시키기 때문이다. 이러한 경우에는 흔히 scavenger 현상을 갖고 있어 서로의 많은 HO₂ radical 반응으로 오존과의 반응성이 증가하여 유기물 제거율을 떨어뜨리게 된다. 그러나 낮은 과산화수소의 농도에서는 오존과의 산화력을 억제하지 않고, 반응 kinetics가 느린반응에서 비교적 빠른반응으로 이동하며, 이 경우에 라디칼반응에 의해 유기물과 수산화기의 라디칼이온에 의한 반응으로 결정된다.

V. 결 론

1. 생활오수 및 축산폐수를 전기응집을 이용하여 실험한 결과 탁도, 색도 등은 80%이상 처리효과를 나타내고 있으나 COD 제거율은 40%정도를 나타내고 있다.
2. 슬러지 발생량도 기존의 화학적 처리방법에 비하여 30%적게 나타났다.
3. 화학적 처리방법과 전기응집에 의한 처리방법을 SS와 BOD제거효과를 비교하였으나 처리효율이 10%이상 증가하는 것으로 나타났다.
4. 오존과 전기응집반응기를 동시에 폐수를 처리하는 경우에 유기물을 분해하는 처리효율이 20%까지 상승한다.
5. 오존처리시 과산화수소를 처리한 후, 전기응집 처리효과는 기존의 오존처리후 전기 응집처리

하는 경우보다 5~10% 증가하는 것으로 나타났다.

6. 경제적인 면에서도 전기응집이 처리비용이 30% 이상 절감되는 것으로 나타났다.
7. 설치면적을 비교하여도 처리소요면적인 20%이상 줄어드는 것으로 나타났다.

이상의 결과를 놓고 볼 때, 전기응집에 의한 폐수처리방법이 화학응집과 비교하여 처리효율면 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 크게 이득이 되는 것으로 나타났다.

감 사

본 논문은 중소기업청의 "2001년 산·학·연 컨소시움" 연구개발비에 의해 연구지원 되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Mameri, N., A.R.Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine: Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Wat. Res.*, 32, 1604-1612, 1998.
2. Lin, S., M.L.Chen: Treatment of textile wastewater by chemical methods doe reuse, *Wat. Res.*, 31, 868-876, 1997.
3. 한기훈, 이태진, 이호상, 김장규, 매립지 침출수의 Aluminium 전해응집 특성에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 21(2) 373-380, 1999.