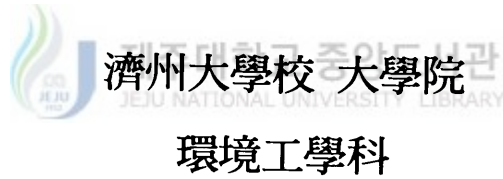


碩士學位論文

전기분해법에서의 전극변화에 따른
위생매립장 침출수의 처리특성



金秉炫

110.521

2000年 12月

전기분해법에서의 전극변화에 따른 위생매립장 침출수의 처리특성

指導教授 許 木

金 秉 炫

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



金秉炫의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 이 용 두

委 員 조 은 일

委 員 허 목



濟州大學校 大學院

2000年 12月

Characteristics of treatment by
Electrolysis with a change of
electrodes in sanitary landfill leachate

Byung-Hyun Kim
(Supervised by Professor Mock Huh)

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING



2000. 12.

THIS THESIS HAS BEEN EXAMINED AND APPROVED

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	1
I. 서론	2
II. 이론적 고찰	4
1. 전기분해의 원리	4
1) 침출수의 전기분해 원리	4
2) 전기분해에 의한 폐수처리	7
3) 전기화학적 반응특성	11
2. 침출수중의 색도제거 기술	14
1) 발색이론	14
2) 색도제거기술	15
3) 전기분해에 의한 색도의 제거 반응메카니즘	17
3. 전기분해법의 적용사례	18
III. 재료 및 방법	21
1. 실험에 사용된 폐수	21
2. 실험장치 및 실험조건	22
3. 분석항목 및 방법	24
IV. 결과 및 고찰	26
1. 반응초기 pH의 영향	26
2. 반응초기 전압의 결정	27
3. 반응시간 변화에 따른 침출수 처리 특성	28
4. 전극의 재질 변화에 따른 침출수 처리특성	34
1) 색도 제거 특성	34
2) COD _{Cr} 제거특성	39
3) COD _{Cr} 과 Color의 동시제거 특성	43
V. 결론	48
VI. 참고문헌	49

Summary

The landfill leachate contains many kinds of chemicals and organics to be a source of groundwater and soil pollution.

This study was performed to investigate the applicability of electrolysis for the removal of non-biodegradable organic material (COD_{Cr}) and a residual Color in Municipal Solid Waste(MSW) landfill leachate.

The obtained results were as follows:

1. When the leachate was treated by using an electrolysis at the operating conditions that were pH 7~8, electrode distance 2cm, reaction time 40min and reaction voltage 8v, it was obtained that the highest removal efficiency of 81.7% COD_{Cr} and 81.0% color.

2. A rise in removal efficiency with the passage of reaction time was observed continually but suitable reaction time was estimated in 40min as considered economical efficiency and overall efficiency.

3. In efficiency comparison with change of the quality of the electrode when it was considered economical efficiency, overall efficiency and precipitative efficiency of a by-product after electrocoagulation, the next indicate the suitable condition that anode was Fe, cathode was Al.

4. In the early reaction, the color was removed more effective than COD_{Cr} by electrocoagulation process with metal ion that it was occurred from anode but in the latter, COD_{Cr} was removed more effective than color by electrooxidation process.

I. 서론

1998년 현재 우리나라의 총 폐기물 발생량은 188.6천톤/일로서 이중 56.2%가 매립에 의존하고 있다.(환,1999) 폐기물 매립장과 관련하여 매우 비중 있게 논의되고 있는 것 중의 하나가 침출수에 의한 지하수 및 지표수, 토양의 오염이다. 근래에 설치된 매립장의 경우 위생 매립의 형태로써 침출수 문제에 대해 대응할 수 있는 기본적인 조건은 구비되고 있다.

그러나 침출수는 지역별, 발생원의 여건에 따라 난분해성 유기물을 많이 함유하기 때문에 기존의 생물학적 처리만으로는 한계가 있으므로 추가적인 물리·화학적 방법이 선택되어야 한다 (황, 1993; 환경부, 1995).

현재 침출수의 처리에 있어 가장 널리 이용되고 있는 방법은 생물학적 처리와 공정과 화학적 처리의 병행방법이다. 그러나 침출수 원수의 성상이 일정하지 않고, 생물학적 처리에 필요한 미생물의 생장에 억제요소가 되는 독성물질 또는 난분해성 물질이 포함되어 있어, 이들 난분해성 물질들을 처리하기 위한 2차 화학산화처리가 필요하며, 결국 약품사용량과 관련해서 과량의 슬러지 발생의 2차 오염이 일어나고, 이로 인해 불필요한 비용손실이 나타나게 된다 (김, 1996). 그리고 최근에 침출수를 대상으로 활성탄 흡착, 오존처리, 염소계통의 약품을 이용한 화학적 산화, 그리고 황산철과 과산화수소 혼합물을 이용하는 Fenton산화처리법에 대해서 많은 연구가 진행되어지고 있으나 처리공정의 복잡성과 특히 Fenton산화법의 경우 과산화수소로 인하여 슬러지가 많이 발생하고 과량 주입으로 인한 잉여 과산화수소가 COD값을 높게 하는 단점 등이 지적되고있다.

또한, 매립 또는 사용종료된 도시폐기물 매립지에서 최종적으로 발생하는 침출수는 생물학적 난분해성 물질에 주로 기인되는 잔류색도에 의해 시각적, 심미적으로 강한 혐오감을 주며, 주변 방류수역으로 배출되어질 경우 확산성이 강하고, 태양광을 흡수하여 미생물의 자정작용을 방해하는 등 오염도를 가중시켜 악취문제와 함께 매립지 주변의 침출수와 관련하여 민원 대상의 대부분을 차지하고 있다 (국, 2000; 김, 1995).

이러한 침출수중의 잔류색도의 중요유발물질은 생물학적 분해의 최종산물

인 난분해성 부식토(humus)가 혐기상태에서 생성되는 황화물이온과 금속이온이 반응하여 금속황화물을 생성하여 독특한 흑갈색을 띄게 되는 것으로 연구 발표되고 있다(小野雄策, 1989). 그리고 이러한 침출수 중의 잔류색도는 COD와 밀접한 관계가 있어 COD의 처리과정에서 주로 제거될 수 있다. 기존의 연구결과에 의하면 각종 생물학적 처리후에 최종적으로 활성탄흡착법, 오존산화법, 전기산화법 등의 물리·화학적 고도처리공법의 도입 필요성이 점차 강력하게 제안되고 있다.

이중, 1980년대 이후 선진외국에서 연구개발되기 시작한 전기분해에 의한 폐수처리공법은 주로 염색폐수를 비롯한 폐수중의 색도제거에 탁월한 효과가 있다는 것이 인정되어, 그 외의 다양한 각종 폐수에서의 적용성과 효율성 등이 실험실적 또는 이론적으로 규명되고 있으나, 국내 폐기물 매립장 침출수에 대한 적용사례나 연구는 극히 일부에 불과한 실정이다 (김, 1996; 홍, 1996; 국, 2000).

따라서 본 연구는 전기분해법을 이용하여 제주지역의 매립종료된 위생매립장에서 발생하는 침출수를 대상으로 침출수 중의 난분해성 유기물(CODcr)과 잔류색도(Color)를 동시에 제거하기 위하여 비교적 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있는 Al 전극과 Fe 전극을 이용하여 그 적용성과 효율성을 실험실적으로 고찰하여 보았다.

II. 이론적 고찰

1. 전기분해의 원리

1) 침출수의 전기분해 원리

침출수를 전기분해하면 양극에서는 $20\sim 60\mu\text{m}$ 의 산소gas가 음극에서는 $10\sim 30\mu\text{m}$ 의 수소gas가 1:2의 비율로 발생하게 된다 (Allen J 등, 1980). 양극과 음극에 백금을 사용하여 묽은 황산용액을 전기분해할 경우에 있어서 전압을 0Volt로부터 서서히 증가시키면 음극에서 용액중의 H^+ 이온이 환원되어 H_2 가스가 생성되고, 양극에서는 O^{2-} 이온이 산화되어 O_2 가스가 생성된다.

양쪽 전극면에서 생성된 가스가 확산되지 않아 극면에 부착하여 층을 이루면 이것이 전기저항이 되어 전류가 흐르기 어렵다. 이와 같이 전극표면에 생겨난 전기저항에 의해 전해전류가 흐르기 어렵게 되는 것을 분극작용에 의한 분극화라고 하는데, 재차 전압을 상승시키면 전극면에 부착된 가스가 떨어져 나가 다시 전류가 흐르게 된다. 그러나 잠시 후 재차 전극면에 가스가 부착하여 전류의 저항이 되어 다시 전류가 흐르기 어렵게 되며 이와 같은 현상이 반복되면서 전류는 파형으로 상승한다.

전압을 상승시키면 어느 전압에서 파상전류가 흐르지 않고 연속성으로 전류가 흘러 전극상에서 가스가 왕성하게 방산하면서 발생하는데 연속적으로 전해전류가 흐르기 시작하고 상승하는 지점의 전압을 그 전해질의 농도에 따른 분해전압이라고 한다.

물을 전기분해 하기 위해 전해조 내부에 전극을 설치하여 전극간의 전압을 높여가면 서서히 전류가 흘러 약 2~3 볼트(V)에서 전류의 흐름이 강해진다. 이때 높아지는 부분을 물의 분해전압이라고 부른다. 전류는 2~3 볼트(V)의 분해전압까지는 천천히 상승하고 그후에는 직선적으로 급격하게 늘어간다.

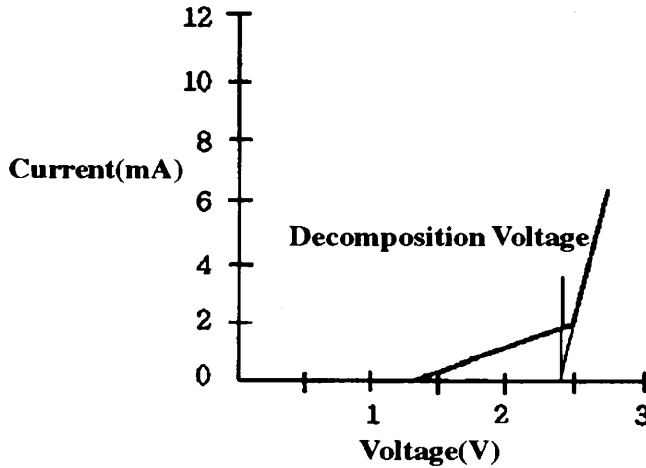


Fig. 1. Electrolysis of Water and Decomposition Voltage.

물의 전기분해에는 크게 두 가지 경우가 있다.

분해전압 영역에서 전기분해하는 방법과 분해전압 이상에서 전기분해하는 방법이 있으며 양전극 중간에 격막을 설치하는 경우와 설치하지 않는 경우도 있다.

한편 분해전압 이하의 전기분해는 분해전압 이하에서의 전기분해에서 양전극을 떨어뜨리는 것이 아무 것도 없는 것을 생각하면 H^+ 는 양극으로 끌려 환원이 되어 수소로 된다. 한편 OH^- 는 양극 측으로 끌려지지만 산화되지 않고 산소를 발생하지도 않는다. 결국 수중의 H^+ 는 소비되지만 OH^- 가 분해되지 않고 축적되어 결과적으로 물은 자동적으로 알칼리가 된다.

일반적으로 적용하는 방법은 분해전압 이상에서의 전기분해로 격막 또는 이온교환막을 사용하고 전해물질($NaCl$, KCl 등)을 투입하는 방법으로 음극 쪽에서는 알칼리수, 양극쪽에서는 산성수가 생성되게 된다.

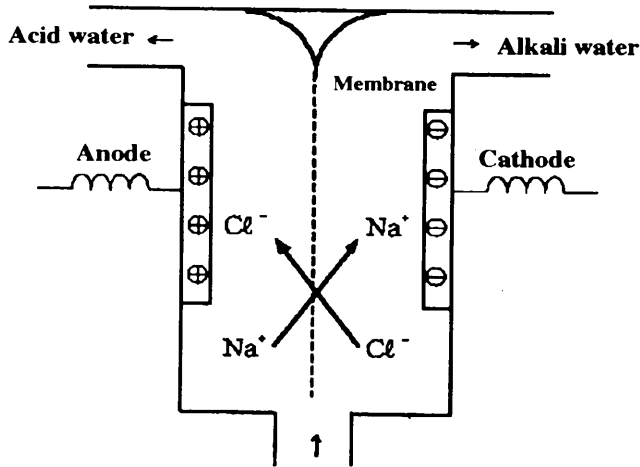
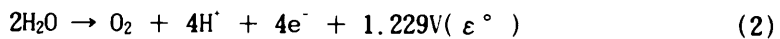
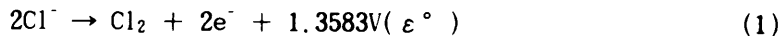


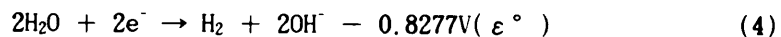
Fig. 2. Electrolysis in the Decomposition Voltage Over.

전기분해에 사용되는 전해질을 소금(NaCl)으로 사용하였을 경우 아주 극미량(약 0.005 ~ 0.05%)을 첨가하여 양극에 전류를 통하면 양극(+)에서는 산화반응이 일어나며 일어나는 반응은



* ε° : 표준기전력 (Standard electro motive force) - 용질의 농도가 1mol/l 이고 각 기체의 압력이 1atm 일때의 emf를 ε° 로 정의한다.

또한 음극(-)에서는 환원반응이 일어나고 반응식은



전기분해시 전기는 직류를 사용하며 전해질의 투입 농도에 따라 산성수, 알칼리수의 물성이 다르게 변하며 전해질을 투입하지 않아도 어느 정도의

산성수와 알칼리수를 생성시킬 수 있다.

2) 전기분해에 의한 폐수처리

전기분해에 의해서 오염물질이 제거되는 기존의 확실한 이론근거는 확립되어 있지 않지만 주로 다음의 반응에 의해서 일어난다고 보고 있다. 즉 전기적응집(Electrocoagulation), 전기적부상(Electroflotation), 전기적산화(Electrooxidation), 표면착화(Surface complexation), 정전기적인력(Electrostatic attraction), 화학전환(Chemical modification), 화학침전(Chemical precipitation) 등이다. 일반적인 전기분해의 종류를 table 1.에 나타내었다.

Table 1. The kinds for electrolytic decomposition of wastewater treatment

Kinds	Types	Application
Direct electrolysis	Anodic oxidation	Oxidation decomposition of organics, cyanide ion
	Cathodic reduction	Electrodialysis of metal ion
Indirect electrolysis	Anodic oxidation	Application of ClO^-
	Cathodic reduction	Application of H_2O_2
Electroflotation	Water electrolysis	Application of micro-air bubble A part of direct electrosynthesis
Electrolytic aggregation	Physicochemical treatment	Application of soluble electrode (Fe, Al, Zn)
Electrodialysis	Ion exchange	Desalting Concentration of metal ion

전기화학적 방법중에서 전기응집반응(Electrocoagulation)과 전기적산

화(Electrooxidation)는 폐수처리 이론중에서 가장 핵심적인 반응이며 전해응집반응은 전해과정중 양극에서 생성되며 용해된 금속이온들이 가수분해되어 금속수산화물을 만들고, 이때 생성된 금속수산화물은 화학적으로 만들어진 금속수산화물보다 활성이 강하고 Zeta 전위가 낮기 때문에 응집, 흡착, 침강특성이 우수하여 폐수처리에 효과적이다.

전기산화반응은 양극에서 생성된 O_2 가 유기물과 반응하여 산화되고 또한 음극과 양극에서 발생하는 수소와 산소기체에 의해 Gas Bubble이 형성되고 산화되거나 응집된 물질은 침전하거나, 생성된 기포들에 부착되어 부상되기도 한다.

금속수산화물생성 메카니즘은 다양하게 연구되어 왔으며 Fe전극을 사용했을 때 반응메카니즘은 다음과 같다.

[Anode]



[Cathode]



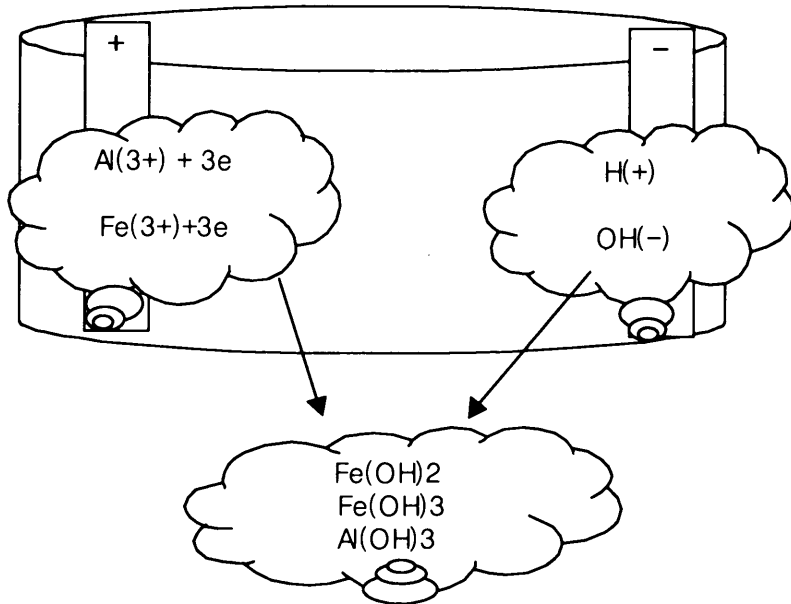


Fig. 3. Schematic diagram of the electrolytic coagulation treatment.



Fig. 3은 식(5)~(12)의 반응을 그림으로 나타낸 것이다. 양극에서 생성된 Fe^{3+} 은 알칼리도와 결합하여 식(13)과 같은 반응단계에 의해 수산화물로 침전된다.



$Fe(OH)_3 \cdot H_2O$ 에서 pH와 용해도와의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log[Fe^{3+}] = 4.5 - 3pH \quad (14)$$

$$\log[Fe(OH)_2^{3+}] = 1.5 - 2pH \quad (15)$$

$$\log[Fe(OH)_2^{+}] = -1.9 - pH \quad (16)$$

$$\log[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 5.9 - 4pH \quad (17)$$

$$\log[Fe(OH)_3] = -9.0 \quad (18)$$

$$\log[Fe(OH)_4] = pH - 19 \quad (19)$$

수산화철의 용해도적(K_{sp} : Solubility Product)은 4×10^{-38} 이다. Fig. 4 는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 pH에 따른 용해도를 나타낸 것으로 pH 8.0일 때 용해도가 가장 낮음을 알 수 있고, 이때가 침전생성이 잘되는 영역이다 (Snoeyink 등, 1980).

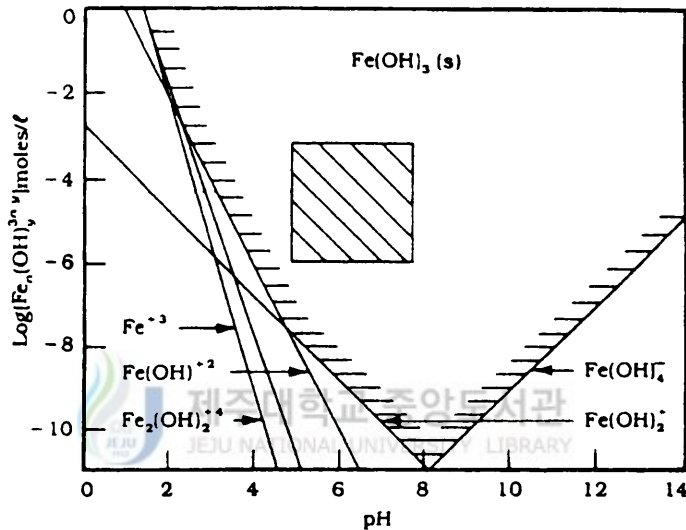


Fig. 4. Solubility for iron(III) hydroxide.

표면에서 일어나는 착화 이외에 나머지 오염물질들은 제거하는 기전은 단순한 정전기적 인력에 의한다. Hydrus iron oxide는 표면의 여러 가지 화합물과 결합하여 표면에 양전하와 음전하를 동시에 띠게 되며 따라서 반대전하의 인력에 의해서 폐수중의 몇 가지 용해성 성분들이 제거되게 된다.

침전반응은 폐수 중에 존재하는 반대전하를 가진 오염물질이 서로 반응하여 불용성의 물질로 형성되어 침전하는 것이 대체적인 이론이며 중금속 처리에 있어서도 가끔 유용하게 이용될 수 있으나 염료의 제거에는 한정된 의미만을 부여할 뿐이다.

식(8)과 같이 양극에서 발생된 산소에 의해 폐수중의 유기물은 산화에 의해 분해가 일어나며 특히 염료를 포함하는 경우는 산소에 의해 발색단의

결합이 끊어져 탈색이 된다. 또한 식(12)에 의해 화학적 전환은 수소가스가 부상할 때 염료중의 많이 존재하는 이중결합탄소(C=C)와 Azo-(N=N) 결합이 촉매적 수소화 (Catalytic Hydrogenation)나 환원에 의해 위의 반응이 일어나는 것으로 보고 있다.

3) 전기화학적 반응특성

전기분해법을 이용하여 폐수처리를 했을 경우의 가장 큰 장점은 응집·침전 등의 화학적 처리법에 비해 사용되는 약품량이 극히 적다는 것이다. 더구나, 이 경우 전기분해법으로 생성된 여러 가지 수산화물은 화공약품 첨가시 사용되는 가수분해 방식의 수산화물과는 구조상으로 차이가 있다. 슬러지의 함수율의 측면에서 전기분해방식의 경우 생성된 슬러지의 함수율은 60%정도로 가수분해방식의 경우 70%~80%에 비해 낮아서 이후 슬러지의 탈수공정에 보다 효과적이며 추후 처리공정에 있어 보다 경제적이라고 할 수 있다 (洪, 1996).

또한 물이 전기분해 되면서 음극과 양극에서 발생하는 수소가 양극에서는 산소기체가 발생되며 발생한 산소와 수소 기체는 대단히 높은 산화와 환원작용을 일으키기 때문에 폐수속에 있는 오염물질과 2차 반응을 일으킨다.

특히, 산화과정을 통해서는 COD, BOD를 저하시키며 색도제거에 매우 효과적인 것으로 보고 있다. 또한 환원 과정을 통해서는 폐수중에서 중금속 이온을 금속으로 환원시켜 침전되기 때문에 제거가 용이한 것이다. 또한 발생기 산소는 소독작용을 하며 살균 및 악취제거의 효과가 있으며 미세한 기포가 생성 또는 소멸되는 과정에서 모든 부유물질들이 거품형태로 제거되어 지며 휘발성 있는 물질들은 증발된다.

폐수의 처리가 효과적으로 진해되려면 일반적으로 액온이 상온인 상태에서 행해지는 것이 좋으나 액온이 너무 낮거나 높으면 전해효과도 나빠진다. 또한 폐수처리시의 조건과 반응온도 등의 조절은 전압, 전류에 따라 조정하기 쉽고 운전이 용이하다.

① 처리시간은 폐수의 종류와 내용, 폐수량의 변화에 따라 다르지만, 일반적으로 짧은 편이며 처리방식도 batch식, 연속식 어떤 것을 사용하여도 연속적인 처리가 가능하다. 폐수의 pH값은 중성이거나 약산성인 7.0이하로 하여 전해처리를 행하는 것이 좋다.

② 사용하는 전원은 폐수의 성질과 처리 목적에 따라 다르며 직류, 교류 전원을 적당하게 구분하여 사용하는 것이 좋다.

③ Fe전극을 사용한 경우에는 Fe극으로 인하여 Fe 2가 이온이 용출되어 물의 전기분해에 의해 발생된 OH⁻이온과 반응하여 Fe(OH)₂가 생성되며 (-)에 하전된 친수 콜로이드 현탁물질로 유기물 입자가 응결되어 flock이 형성되게 된다.

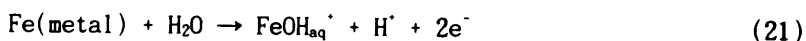
이 flock이 큰 것은 침강·침전되고, 또 미소 flock은 음극에서 발생한 수소가스가 부착되어 부상분리가 행해지게 된다.

또한 이때 생성된 flock은 pH를 조정하거나 약품처리등 2차 처리의 필요가 없으며 화학적 처리법이 갖고 있는 결점을 보완할 필요가 없고, 또한 중화조도 따로 설치할 필요가 없다 (全, 1997).

일반적으로 전해반응시 일어나는 메카니즘은 伴繁雄이 Matijevic의 논문을 인용하여 금속의 활성 용해반응, 산화반응, 금속 착이온의 가수분해, 금속 착이온의 탈수 등으로 구분하여 단계별로 다음과 같이 일어나는 반응을 설명하였다.

㉠ 금속의 활성 용해반응

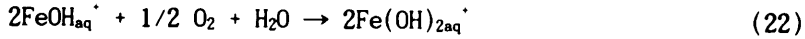
금속 이온을 중심으로 인접 배위자로서 동일한 Fe 이온을 둘러싸이게 되며 금속 격자가 형성되어 Fe 이온이 H₂O 및 OH⁻와 배위하여 수화이온이 되는 반응이다.



㉡ 금속이온의 용액내 산화반응

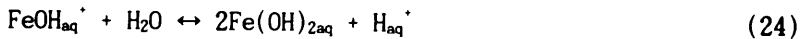
금속이온들이 용존산소와 같은 산화제에 의해 산도가 높은 수화금속이온

으로 산화되는 반응으로 주로 철과 같은 산화도가 서로 다른 수화이온의 Fe^{2+} , Fe^{3+} 가 공존하는 경우에 나타난다.



㉔ 금속 착이온의 가수분해 반응

Fe이온 배위에서 proton이 방출되는 반응으로 반응 평형은 pH에 의존한다.



※($e^-_{aq} \equiv H_2O + e^-$), ($H_{aq} \equiv H^+_{aq} + e^-$) and ($OH^-_{aq} \equiv OH + e^-$)

④ 또한 음극에서도 Fe 판을 이용하여, 시간조절에 의해 (+), (-)의 변환을 행할 때는 극판의 오염을 방지할 수 있다. 이것은 처리효율에 많은 영향을 주게 된다.

⑤ 전기분해에 의한 방법은 일반적으로 폐수의 처리반응이 전극과 용액의 접촉면에서 이루어지며, 계면의 2차적 평면에 한정되어 다른 방법에 비해서 처리반응이 일어나는 범위가 상대적으로 적어 충분한 교반을 하여야 한다. 또 전극의 표면이 오염되어 전극의 반응성이 약해지거나 부식소비가 일어나기 쉬워서 전해효율이 떨어지거나 용출된 금속이온의 잔류로 인해서 COD가 증가하거나 경우에 따라서는 색도가 증가되므로 반응시간, 전해질, 농도, 전류, pH 등에 유의하지 않으면 안된다.

2. 침출수중의 색도제거 기술

1) 발색이론

어떤 물질이 색을 띠는 현상을 설명하는 학설에는 chromopherttheory(발색 단설), Quinoid theory(퀴노이드설), resonance theory(공명설) 등이 있다 한가지 이론만으로는 발색의 모든 현상을 설명할 수 없는데, 그 중에서 가장 많은 부분에 공통분모를 갖는 것으로 발색단설이 있다.

발색단설은 1876년 O.N. Witt가 제창한 설로, 유기화합물이 발색을 하기 위해서는 두가지 요소가 필요하다는 이론이다. 첫째로는 분자내에 1개 이상의 불포화 결합이 있어야한다. 니트로기, 아조기, 카르보닐기 등이 있으며 이것을 발색단이라 하고 발색단을 가진 물질을 색원체라 한다. 둘째로 여기에 착염성을 높이는(색을 깊게 하는) 기로 아미노기, 수산기 등의 조색단이 필요하다. 즉 색원체에 조색단이 첨가되면 염료가 된다.

이들의 사실로부터 탈색을 하는데는 이들의 착색성분을 오존이나 라디칼 ($OH\cdot$, $H\cdot$, $O\cdot$)에 의해 산화분해시켜 초공역의 구조 및 배위결합을 이루는 구조를 파괴시켜 주면 된다. 오존이나 라디칼은 $C=C$, $C=S$, $C=N$ 등의 불포화결합에 대해서는 반응성이 크므로 이들 결합부분에서 우선적인 산화분해가 일어나고 초공역이 절단되어 착색성분의 $\pi \rightarrow \pi'$ 전이에너지가 보다 에너지가 높은 쪽으로(자외부) 이동해서 가시부에 흡수를 가지지 않는 물질로 변화시켜 탈색시킨다. 혹은 같은 산화분해에 의해 금속이온에 대해 결합력이 없어져 전하이동 흡수대 혹은 배위자 흡수대 등이 소실되어 탈색한다.

2) 색도제거기술

(1) 응집처리법에 의한 탈색

응집처리법은 폐수 중에 포함된 광범위한 오염물질을 제거할 수 있지만, 기본적으로 수용성 염료와 같은 가용성 물질을 제거하는 것은 어렵다. 그러나 응집제 중에 색소에 대한 흡착능력이 있는 것은 고분자 응집제를 함께 사용함으로써 탈색효과를 얻을 수 있으며, 대표적인 사례는 다음과 같다.

① 응집제에 벤토나이트 등을 함께 사용하면 염기성 염료, 직접염료, 산성염료의 탈색효과가 있다.

② 알칼리성 수화물(탄산마그네슘과 수산화마그네슘)을 함께 사용하면 넓은 pH영역에서 탈색효과를 얻을 수 있다.

③ 일반적으로 철계통의 응집제는 탈색효과가 우수하고 차아염소산이나 과산화수소를 함께 사용하면 탈색효과가 증가한다.

④ 응집제와 함께 사용하거나 응집처리후 양이온계 고분자응집제를 이용하여 처리하면 반응염료 등의 음이온 염료의 탈색에 효과가 우수하지만, 사용량은 일반 응집제에 비해 증가한다.

⑤ 조정조나 침전조에 분말활성탄을 투입하면 COD와 색도의 제거능력은 향상된다.

⑥ 염화제이철을 이용하여 산성영역에서 직접염료를 침전시키는 방법으로 탈색이 가능하다.

⑦ 직접염료, 산성염료, 황화염료 등은 황산제이철과 수산화나트륨, 소석회 등으로 응집처리하면 우수한 탈색효과를 얻을 수 있다.

(2) Fenton 산화법에 의한 탈색

Fenton 산화법은 H_2O_2 와 철이온의 공존상태에서 반응시키면 강력한 산화가 일어나는 현상을 이용하는 공법으로 H_2O_2 는 산화, 분해, 표백작용을 가지고 있으며, 이를 살펴보면 먼저 H_2O_2 는 철이온과 반응하여 강력한 산화

작용을 나타내는 OH radical을 발생시키고, 발생된 OH radical은 폐수중에 존재하는 유기물과 색도 유발물질을 공격하여 유기물의 결합을 파괴시켜 최종적으로 양호한 처리수를 얻게 된다. 이때 사용되는 철이온으로서는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 나 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 등이 사용되지만 효율적인 면에서는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 가 유리하다. Fenton 산화법은 산화와 응집의 두가지 요인이 효과적으로 발생한다. 응집되어 Flock을 형성하는 염료에 대해서는 탈색율이 낮아지는 반면에 Flock을 형성하지 않는 염료의 경우는 90% 이상의 탈색율을 얻을 수 있다. 또 실제 염색폐수를 실시한 결과 H_2O_2 40mg/L, Fe^{2+} 20mg/L 정도의 조건에서 충분한 탈색효과가 가능하다는 것이 알려져 있다.

(3) 오존 처리법에 의한 탈색

오존은 산화전위가 2.07 Volt로서 불소(플루오르) 다음으로 강력한 산화력을 가지고 있으므로 이를 이용하여 유기물의 분해와 살균, 냄새제거, ABS, 페놀의 제거에 널리 이용될 뿐만 아니라 폐수에 포함되어 있는 색도의 제거에 널리 이용된다. 오존은 물속에서 짧은 시간에 자가분해하여 산소로 방출되기 때문에 2차오염의 우려가 없고, 염소에 비해 수중의 유기물과 결합하여 유해한 유기염소화합물을 생성하지는 않는다. 보다 효율적으로 이용하기 위해서는 기체상태의 오존과 폐수를 효과적으로 접촉시키는 방법, 예를 들면 오존의 기포를 보다 작게 하는 연구 등이 필요하며 오존은 폐수중에 용해되어 있는 물질과 반응하므로 불용성 물질은 반드시 전처리 공정에서 제거해야 한다.

(4) 활성탄 흡착에 의한 처리법

염색폐수 처리시 활성탄을 이용하는 사례는 점차 증가하고 있으며 특히 처리유속 LV가 40m/hr에서 실시하면 90%이상의 탈색효과를 얻을 수 있다고 보고된 바 있고 LV가 40m/hr 이상에서는 탈색율이 50% 이하로 감소된다고 알려져 있다. 활성탄에 의한 염색폐수의 탈색효과를 살펴보면 산성염료는 90% 이상 제거되고, 염기성 염료, 직접 염료는 그다지 흡착력은 강하지 않

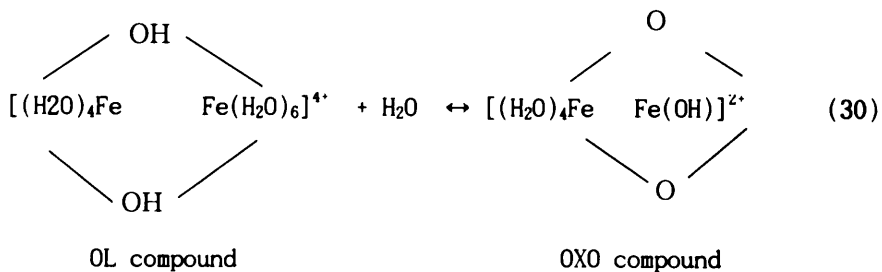
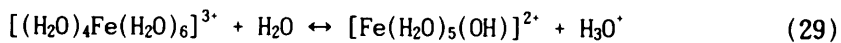
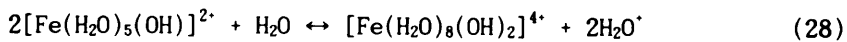
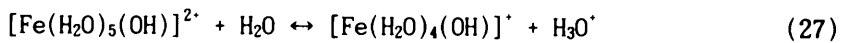
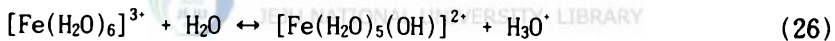
지만 활성탄 탑을 길게하는 방법에 의해 탈색효율을 50~70%까지 기대할 수 있다. 그리고 황화염료, 분산염료는 활성탄에 의한 탈색효과가 높지 않으며 일반적으로 탈색율은 약 10% 정도이다.

따라서 활성탄 단독에 의해서 염색폐수의 탈색처리보다는 응집법이나 오존과 같은 다른 처리법과 병행하여 처리하면 훨씬 좋은 탈색효과를 얻을 수 있다.

3) 전기분해에 의한 색도의 제거 반응메카니즘

식 (27), (28)에서 생성된 Aquo Complex 이온은 배위수가 pH가 상승함에 따라 H⁺를 잃어 배위된 수화이온이 Hydroxo Complex 이온으로 변환된다.

또한 동시에 식(29), (30)로 이어지는 탈수축합반응이 일어나 OH radical 이나 O radical을 가지는 중합 이온의 전하를 띄게 되어 물 불용성 콜로이드 입자로 되어 염료물질을 응집, 흡착, 침강, 침전시키게 된다.



3. 전기분해법의 적용사례

전기분해법을 폐수 등에 적용한 사례들을 살펴보면 Weinberg, N, C 와 Weinberg, H, R (1968) 는 수산기 같은 수중에서 생성된 반응종들의 양극 산화를 제시하고, 이것은 유기물의 간접적인 산화로 얻어질 수 있다고 주장하였고, Kuhn (1972)은 양극의 산소 방전 조건하에서 유기물의 산화에 대해 아주 적은 부분이지만, 체계적인 연구를 하였는데 항상 일정한 전류 하에서, 유기물의 산화는 쉽게 짧은 시간 내에 달성되지만 일정한 전류를 유지하고, 전압을 증가시키는 것은 수중에 있어서 유기물산화와 경비를 증가시키는 중요한 요인이 되었다. 그러나 이런 문제점에 대해선 일반적으로 거론되지 않았고, 방류수의 신뢰성 있는 전도도 값만을 나타냈다.

그리고 James (1979)의 연구에서 음극에서 발생하는 수소원자에 의해 Cr^{6+} 은 Cr^{3+} 으로 환원이 되며, SO_4^{2-} 이온의 존재 하에서 일부는 SO_4^{2-} , Cr^{6+} 및 Cr^{3+} 사이에서 복염을 형성한다고 보고되었다.

또한 폐수로부터 TNT(2,4,6-Trinitrotoluene)의 전기화학적 제거에 관한 연구에서 Lawrence V. Cipollone (1979)는 60~105ppm의 TNT 농도범위로부터 처리수 농도 0.5ppm의 허용치 이하로 처리되었다고 보고하였다.

Smith de Sucre 와 Watkinson (1981)은 페놀의 양극산화에서 반응속도는 질량변환 기능이 있었고 생성물은 더 안정되게 용액 내에서 축적되는 것을 알았다. 또한 Pletcher(1982)는 넓은 표면적 전지를 이용하여 종이공장 배출수의 처리에 관한 연구로써 BOD로 70% 제거를 달성하였고, 염화페놀의 95%제거를 달성하였다.

Groterud, Smoczynski (1986)는 전해법으로 인을 제거하기 위하여 철판 및 알루미늄 판을 이용하여 실험한 결과 알루미늄을 이용한 경우가 더 효율이 높다고 하였고 전극판 자체를 청소하기 위하여 2-3분 간격으로 전류를 교차하면 최대의 효율을 얻었다고 하였다. Ho(1986)는 간단한 설탕의 전기화학적인 산화에 있어서 전극재질의 효과에 대한 연구를 하였는데 하나의 전극으로 그들은 COD값으로 98%까지 제거되는 것도 관찰하였다. 설탕은 포름알데히드와 개미산으로 전환되었다.

M. S. E. Abdo와 Rasheed S, Al-Ameeri(1987) 등은 납구슬을 양극으로 하여 등은(20℃)에서 0.5M Sodium sulfate를 전해질로 사용했을 때 전류밀도, 반응시간, 유량이 증가할수록 색도의 제거 효율이 증가한다고 발표하였고 Matt Kennedy(1991)는 철판 전극을 이용하여 색도제거 90%이상, BOD 제거 50~70%, COD제거 50~70%, 중금속 제거 80~100%, TSS제거 80~100%를 달성하였다고 하였다.

그리고 A. Wilcock(1992)은 인공제조한 염료폐수를 철판 및 알루미늄판을 이용하여 처리한 결과 철판보다는 알루미늄판의 처리 효율이 높았으며 철판을 이용할 경우 제거되지 않은 용해성 철이 색도를 유발할 수 있다고 하였으며 독성의 감소 및 색도, COD연구를 하여 각 염료의 독성이 32~98%까지 감소되는 것을 보였고 색도 제거율은 50~90%정도를 달성하였으나 COD의 제거율은 그리 높지 않았다고 하였다.

Sheng. H. Lin(1994)등도 양극과 음극에 모두 철판전극을 이용하여 Batch 및 연속처리장치로 pH, 전기전도도, PAC첨가가 처리효율에 미치는 영향에 대하여 연구를 하였는데 기본 처리를 위해서는 pH와 전기 전도도를 조정할 필요가 없으며 응집제로서 PAC를 약 40mg/L 정도로 첨가해 주면 제거효율이 많이 증가하였으나 COD제거율은 약 51%에 지나지 않았다고 하였다.

Ulker Bakir(1994)등이 철판이외에 철판과 탄소전극을 이용하여 색도, pH, NaCl의 존재유무 등을 주요 변수로 하여 82~98%의 제거효율을 얻었다고 보고하였고, 東 義召 와 上田 直隆(1994)등은 양극과 음극에 탄소전극만으로 pH, NaCl의 존재유무에 따른 색도 제거효율에 대하여 연구하였는데 염료의 종류에 따라 다르지만 처리시간 약 60분 pH 약 3.0정도와 30V정도의 전압을 사용하여 최대 95.5%정도의 탈색률을 달성하였다.

中村文雄(1994)은 염분, 무기질소화합물 함유용액의 분해, 이용방법과 장치에 관한 일본국 특허를 취득하였는데 이 연구는 동식물에 유해한 염분 및 수역의 부영양화 문제를 일으키는 질산, 암모니아 등의 무기성 질소화합물을 함유하는 용폐수를 화학적, 전기적 방법에 의하여 효과적으로 무해화처리하고, 살균력이 있는 차염소산염 등을 회수, 재이용하는 방법이다.

金福賢(1995)은 철의 전기분해를 생물학적 처리와 병행하여 오수중의 질소와 인을 제거하는 연구에 있어서 기존의 표준 활성 슬러지 공정 중 폭기

조에 철봉을 투입하여 철을 전기분해하여 T-N 및 T-P를 약 80%정도 제거하였다고 보고하였고, 洪丁善(1996)은 도시쓰레기 매립지 침출원수의 전기분해에 대한 산화처리공정, 침출원수를 1,2차의 생물학적 공정으로 처리한 2차 처리 침출수의 전기분해에 의한 산화처리공정, 2차 처리 침출수의 Fenton시약을 이용한 화학적 산화처리공정과 이 화학적 산화공정을 거친 처리수의 전기분해 산화처리공정 등에 대하여 연구하였고, 全鍾楠(1997)은 시안과 6가 크롬이 혼합되어 있는 폐수를 Fe 전극을 양극, Al 전극을 음극으로 선택하여 처리특성과 총괄반응속도상수, 활성화에너지, 전류이용특성에 대한 연구를 하였다.



III. 재료 및 방법

1. 실험에 사용된 폐수

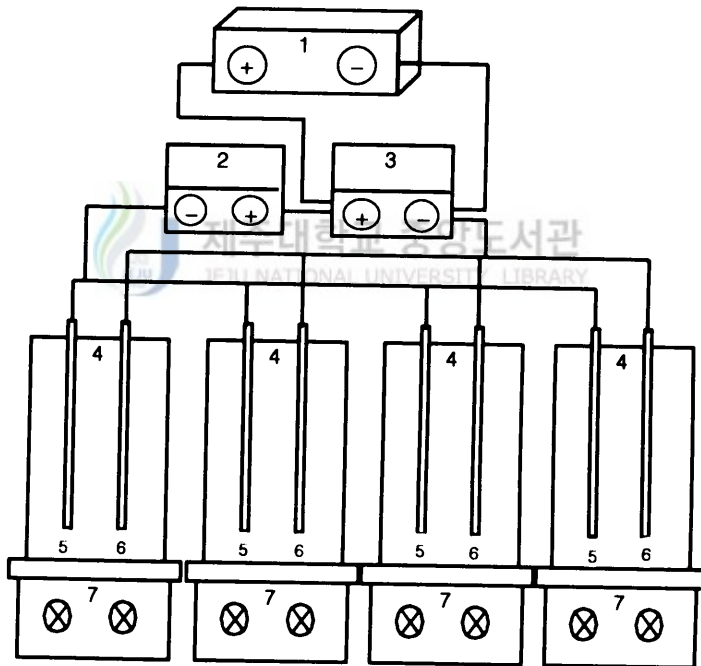
본 연구의 전기화학적 처리에 사용된 폐수는 일반생활계 폐기물을 주로 매립하고 HDPE차수막을 사용하는 대규모 관리형위생매립형태의 제주도 H 위생매립장에서 유출되는 침출수를 최종 복토층 위로 재살포·순환시켜 유출되는 생물학적 난분해성 물질이 주로 잔류하는 최종침출수를 대상으로 하였다.

Table 2. Water quality characteristics of raw water(Unit : mg/ℓ)

Items	Concentration	Items	Concentration
pH	6.87~7.98	K ⁺	16.01~16.34
EC	9.6~11.4mS/cm	Na ⁺	18.20~18.27
COD _{Cr}	1614.6~1701.8	Ca ²⁺	13.31~13.74
SS	45~55	Mg ²⁺	7.37~7.84
Total Organic acid	177.1~185.5	Fe	7.92~12.71
T-S	30.69~32.83	Mn, T-Cr, Cd, Hg	0
SO ₄ ²⁻	20.70~21.70	Pb	0.052~0.06
S ²⁻	0.14~0.16	Color	1795~1836
T-N	974.5~1071.2	Cu	0.008~0.01
NH ₄ -N	754.5~912.3	Zn	0.06
T-P	4.23~4.41	Cl ⁻	646.6~691.3

대상 침출수의 성상은 table. 2에 나타내었다. 전기분해 가능성을 타진하기 위해 전기전도도를 측정한 결과 9,600~11,400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 전기분해에 의해 폐수를 처리하기 위해서는 전기전도도가 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이상이 되어야 한다는 조건을 만족하고 있다 (Peter 등, 1993).

2. 실험장치 및 실험조건



- | | |
|---------------------|------------------|
| 1 : DC Power Supply | 2 : Ampere meter |
| 3 : Voltage meter | 4 : 1L Beaker |
| 5 : Anode | 6 : Cathode |
| 7 : Stirrer | |

Fig. 5. Experimental apparatus for the electrolysis.

본 실험에 사용된 전기분해 장치는 fig. 5와 같다. 반응조는 전극과 침출수가 반응할 때 육안으로 관찰하는데 용이하도록 1ℓ Beaker를 사용하였고, 전극의 재질에 대한 처리 효율의 영향을 살펴보기 위하여 반응에 사용한 양극은 재질은 Fe, Stainless, Al 이고, 두께가 5cm×10cm 크기의 전극을 각각 사용하였으며 음극은 양극과 동일한 크기, 재질의 것으로 반응조의 상부에 전극의 간격을 유지하기 위해 폴리프로필렌 파이프를 설치하여 전극의 간격을 1cm~5cm로 유지하였고, 반응조의 하부에는 교반장치를 두어 실험하였다.

반응조의 용액의 부피는 700ml로 하였으며, 효율적인 전기분해 반응을 위한 기초실험으로 pH와 전압변화에 따른 처리 특성을 검토하여 반응pH와 반응전압을 도출하고 전극의 재질변화, 반응시간 변화에 따른 CODcr과 색도의 처리 특성을 검토하여 이들의 동시제거 가능성을 검토하였다.



3. 분석항목 및 방법

Table 3. Item & Analytical methods

Item	Analytical method
Color	Spectrophotometric Method(ADMI)
pH/ORP/EC/DO	Electrode Method(Istek 740 ; Korea)
SO ₄ ²⁻	Turbidimetric Method(BaCl ₂)
NH ₄ ⁺ -N	Spectrophotometric Method(Indo-phenol, 630nm)
T-P	Spectrophotometric Method(Ascorbicacid, 710nm)
T-N	Spectrophotometric Method(K ₂ S ₂ O ₈ , 220nm)
COD _{Cr}	Titration Method(Open Reflux Method)
S ²⁻	Paraphenyldiamine Method
Total Organic Acid	Distillation Method(Organic and Volatile Acids)
Cations(K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺)	Atomic Absorption Spectrophotometry(AA-6701)
Metal(Fe, Mn, T-Cr, Cd, Pb, As, Cu, Zn, Hg,)	Atomic Absorption Spectrophotometry(AA-6701)
Cl ⁻	Titration Method(AgNO ₃)

Table. 3에 분석항목 및 방법을 나타내었다.

분석은 색도와 COD_{Cr}을 주로 실험하였는데 COD_{Cr}의 분석은 Standard method(1998)에 준하여 분석하였고, 색도의 분석은 수질오염 공정시험법 (ADMI : American Dye Manufactures Institute)에 따라 분석하였는데, 색도의 측정은 시각적으로 보아 눈에 보이는 색상에 관계없이 단순색도차 또는 단일 색도차를 계산하는 아담스-니켈슨(Adams-Nickerson)의 색도공식을 근거로 하였다.

예를 들면, 육안으로 두 개의 서로 다른 색상을 가진 A, B가 무색으로부터 같은 정도로 색도가 있다고 판정되면, 이들의 색도값(ADMI 값)도 같게 된다. 색도 표준원액(500도/mL)은 염화백금산 칼륨(K₂PtCl₆) 1.246g(백금으로서 0.5g에 해당)과 염화코발트(CoCl₂ · 6H₂O) 1.0g(코발트로서 0.25g에 해당)을 염산 200mL와 물에 녹여 정확히 1,000mL로 한다. 색도 1도(Unit)

라 함은 1mg as Pt/ℓ를 의미하는데, 실험에서 500도는 500ppm이 된다.

광전분광 광도계를 이용하여 10분할법으로 선정된 각 파장에서 검액과 각각의 농도별 색도표준액의 투과율을 측정하였다. 다음으로 각 표준액의 색차값과 보정계수를 구하고, 시료의 색차값을 구한 후 색도를 계산하였다. 그 외의 항목에 대한 분석은 수질오염공정시험법(1997), 上水試驗方法(1985), 下水試驗方法(1985)에 준하여 실시하였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

IV. 결과 및 고찰

1. 반응초기 pH의 영향

사용종료된 도시폐기물 매립지에서 발생된 침출수를 대상으로 전기분해 하는데 있어서 효율적인 반응을 위한 pH범위를 결정하기 위하여 색도 1,795~1,836도의 침출수를 대상으로 실험하였다.

일반적으로 폐수를 전기분해하는 경우의 효과적인 pH의 범위는 폐수의 성상에 따라 다양하게 나타나고 있다. Fig. 6은 pH변화에 따른 침출수의 색도 변화와 제거율을 나타낸 것으로 양극(+)으로 Fe, 음극(-)으로 Al을 사용하여 전극 간격은 2cm, 전압은 8 Volt로 하였고 0.1 N H₂SO₄ 과 0.1 N NaOH를 사용하여 pH범위를 3.0에서 9.0까지 변화시키면서 40분간 반응시켰을 때 원수와 처리수의 색도변화와 제거효율을 나타낸 것이다.

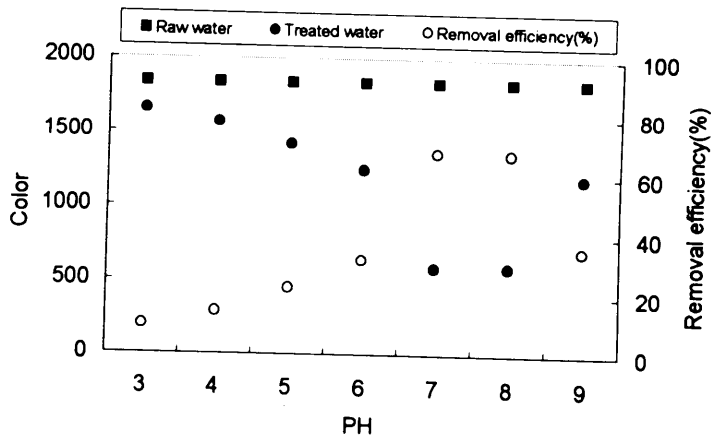


Fig. 6. Variation of Color concentration and removal efficiency with pH
[(+): Fe, (-): Al].

점차 pH 범위가 높아질수록 제거효율은 높은 것으로 나타났는데 pH 범위 7.0~8.0에서 가장 높은 색도제거효율을 보였다. 이것은 양극(+)에서 생성된 Fe^{3+} 이 알칼리도와 결합하여 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 침전된 결과로서, $Fe(OH)_3$ 의 용해도는 pH 7.0~8.0에서 가장 낮은 용해도 값을 나타낸다. pH 8.0~9.0에서 색도제거효율이 감소한 것은 반응시간이 경과되면서 전극표면의 착화에 의한 전극효율의 감소에 의한 것으로 사료된다. 본 실험에 사용된 침출수의 평균 pH 범위는 6.6~7.8이므로 특별한 조절 없이 전기분해할 수 있었다.

2. 반응초기 전압의 결정

Fig. 7은 본 실험에 사용된 매립장 침출수를 전기분해시키는데 이용된 전압을 결정하기 위하여 양극(+)은 Fe 음극(-)은 Al을 사용하였고, 전극 간격은 2cm로 유지하여 전압을 4V ~ 11V까지 변화시키면서 40분간 전기분해시켜 처리된 침출수의 색도제거를 나타낸 것이다.

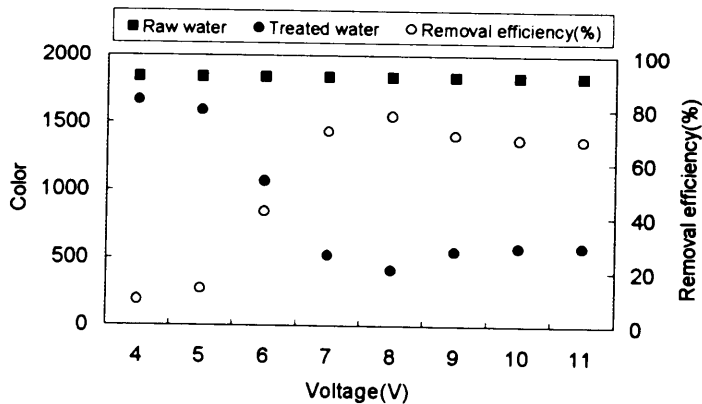
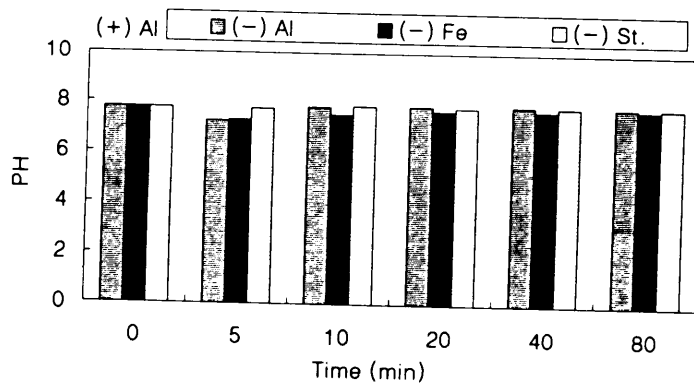


Fig. 7. Variation of Color concentration and removal efficiency with Voltage
 [(+): Fe, (-): Al].

전압이 증가함에 따라 제거효율이 증가하는데 8Volt에서 가장 높은 색도 제거효율을 보였다. 8Volt 이후론 더 이상 제거효율이 증가하지 않고 있는데 이것은 전압의 과부하로 인해 과량 용출된 금속이온으로 인하여 전극표면에 생겨난 전기저항에 의해 전해전류가 흐르기 어렵게 되어 충분히 반응하지 못하여 나타난 결과로서 전압을 낮추거나 교반속도를 조절한다든지, 전극간격을 재조정하는 등의 방법을 통해 해결할 수 있을 것으로 사료된다. 본 실험에서는 8Volt의 전압을 이용하여 실험하였다.

3. 반응시간 변화에 따른 침출수 처리 특성

Fig. 8은 반응시간이 침출수의 전기분해 반응에 미치는 영향을 알기 위한 것이며 평균 pH범위 6.6~7.8의 침출수를 대상으로 Fe, Al, St. 전극을 각각 양극(+)과 음극(-)으로 사용하였고 전극간격은 2cm로 유지하여 8Volt의 전압을 주었을 때 처리된 침출수의 pH변화를 나타낸 것이다.



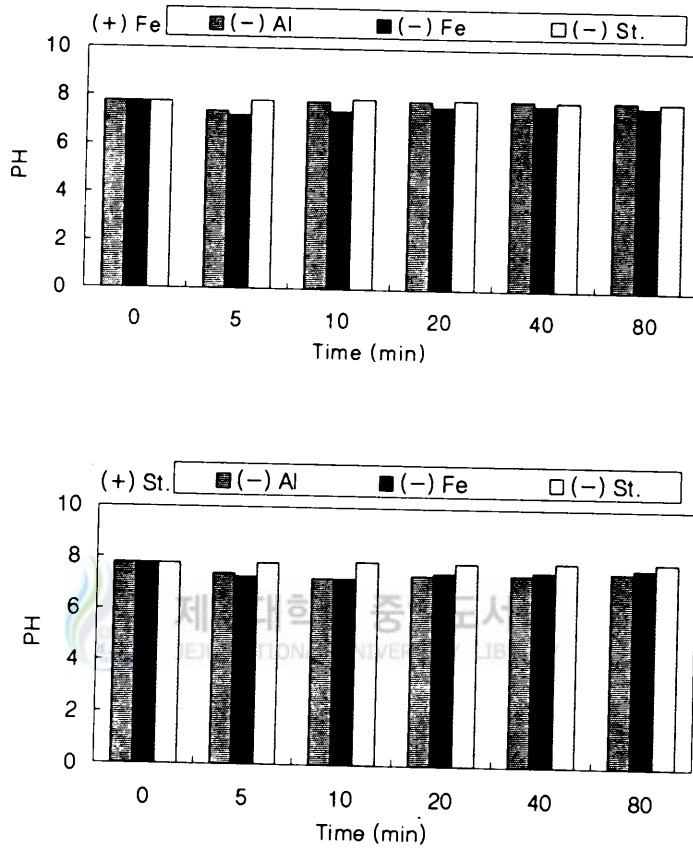


Fig. 8. Variation of pH with electrode.

결과로부터 pH 범위는 7.0~8.0로서 원수와 비슷하였는데 이것은 전기분해과정 중에 발생하는 OH⁻ 이온이 축적되지 않고 양극(+)에서 용출된 금속 이온과 결합된 형태로 보다 더 신속하게 반응되었기 때문인 것으로 보여진다.

Fig. 9는 반응시간이 침출수의 전기분해 반응에 미치는 영향을 알기 위한 것이며 Fe, Al, St. 를 각각 양극(+)과 음극(-)으로 사용하였고 전극간격은 2cm로 유지하여 8Volt의 전압을 주었을 때 처리된 침출수의 전기전도도 변화를 나타낸 것으로 원수의 전기전도도 범위는 9.6~11.4mS/cm로서 전기분해처리를 위한 조건 0.6mS/cm를 만족한다 (Peter 등, 1993).

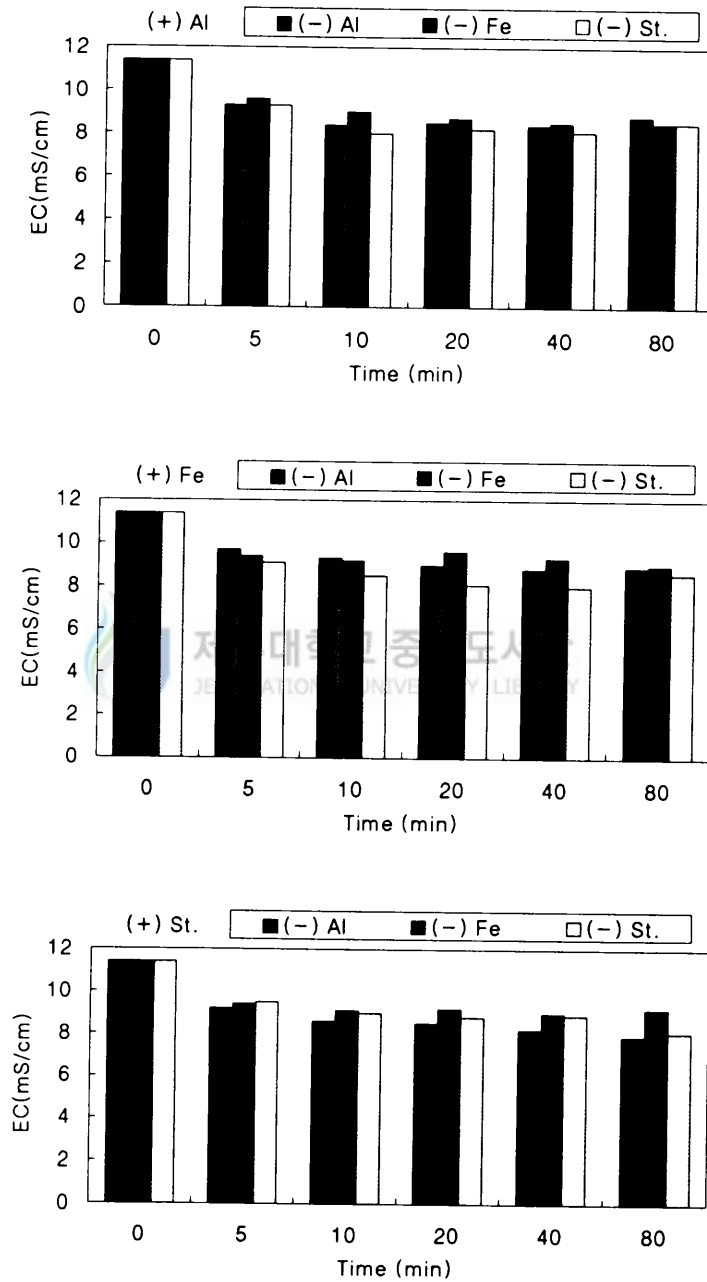
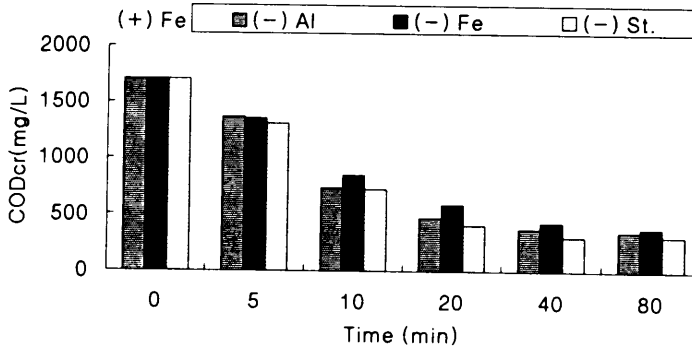
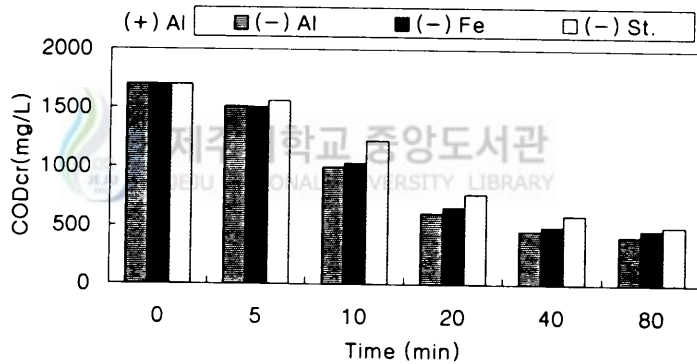


Fig. 9. Variation of electric conductivity with electrode.

Fig. 9로부터 양극(+)을 Al, Fe, St.를 사용하였을 때 모두 반응시작후 처음 5~10분 이내에 전기전도도의 급격한 감소경향을 나타내었으나 이와 같은 현상은 실험초기에 양전극의 전극간격이 일정하게 고정되지 못하여 일시적으로 간격이 좁아지면서 과잉의 공급전류에 의한 금속 용출로 인해 감소한 것으로 사료되며, 이후에 간격유지를 한 결과 감소하는 경향은 완만해졌다.

따라서 전극변화에 따른 전기전도도의 변화는 양극(+)을 Al 또는 Fe, 음극(-)을 St.로 하였을 때가 다른 전극 조건에 비해 다소 감소되는 경향이 컸으나, 그 뚜렷한 차는 나타나지 않은 것을 알 수 있었다.



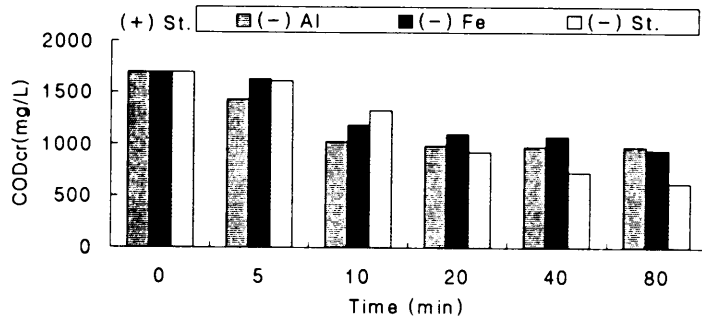


Fig. 10. Variation of CODcr concentration with electrode.

Fig. 10은 반응시간이 침출수의 전기분해 반응에 미치는 영향을 알기 위한 것이며 Fe, Al, St.를 각각 양극(+)과 음극(-)으로 사용하여 전기분해를 하였다. 이때 전극간격은 2cm로 유지하였고 8Volt의 전압을 주었을 때 원수와 처리수의 CODcr농도변화를 나타낸 것으로 원수의 CODcr값은 1614.6~1701.8mg/ℓ이었다.

Fig.10으로부터 반응시간이 경과하면서 CODcr값은 감소하였으며 5~10분 구간에서 그 제거효율이 가장 컸고, 40분 이후부터는 제거효율의 뚜렷한 변화가 나타나지 않는 특성을 보였으며, 양극(+)을 Fe, 음극(-)을 Al, Fe, St.로 하였을 때 반응시간 80분에서 79.3%, 77.6%, 81.7%의 최고 CODcr제거 효율을 나타내었다.

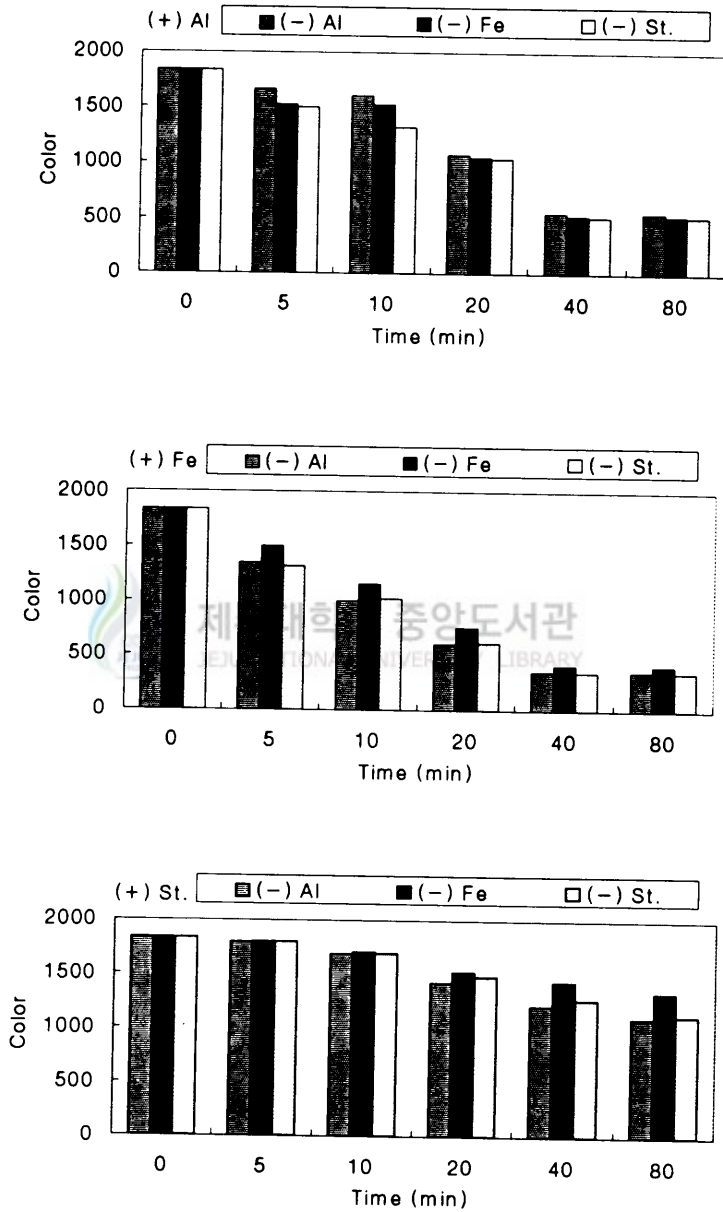


Fig. 11. Variation of Color with electrode.

Fig. 11은 원수의 색도값이 1795~1836(ADMI Unit)인 침출수를 대상으로 Fe, Al, St.를 각각 양극(+)과 음극(-)으로 사용하여 처리된 침출수의 색도 변화를 나타낸 것이다. 반응시간이 경과됨에 따라 색도는 감소되었는데 Fig. 10의 COD_{Cr} 변화와 비슷한 양상을 보였으며 반응시작 후 40분이 경과 하면서 변화폭이 적은 것으로 보아 40분을 전후로 대부분의 반응이 진행되고 있다는 것을 재차 확인할 수 있었다.

위의 그림에서와 같이 양극(+)을 Fe, 음극(-)을 Al, Fe, St.로 하였을 때 반응시간 40분 이상에서 각각 80.7%, 78.0%, 81.0%의 최고 색도제거효율을 나타내었다. 이상의 실험결과로 보아 본 반응조건 즉, 8Volt의 전압과 2cm의 전극간극조건에서 약 40분의 반응시간으로 침출수중의 COD_{Cr}과 색도의 경제적이며 효율적인 제거를 이룰 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 전극의 재질 변화에 따른 침출수 처리특성



1) 색도 제거 특성

Fig. 12, 13, 14에서는 Al, Fe, St.를 각각 양극(+)과 음극(-)으로 사용하여 전기분해하였을 때 원수와 처리수의 색도의 변화를 나타내었다. Fig. 12는 양극(+)으로 Al, 음극(-)으로 Al, Fe, St.를 각각 사용했을 때의 색도와 제거효율의 변화를 나타내었는데, 반응시작 10분 후부터 활발하게 그 제거가 이루어져 반응시작 40분 이후부터는 그 제거효율 변화가 점차 적어짐을 알 수 있었으며 1795~1836도의 원수에 대해 평균적인 색도의 제거효율은 약 70%였다.

양극(+)으로 Al, 음극(-)으로 Al, Fe를 사용한 경우 음극(-)으로 St.를 사용한 경우에 비하여 감소되는 경향이 일정하지 않은 것은 침출수가 전기분해되는 동안 유기물이 분해되면서 수표면에 거품이 발생되고, 이때 전극표면에서의 일시적인 전류전달효율의 저하에 따른 것으로 사료된다.

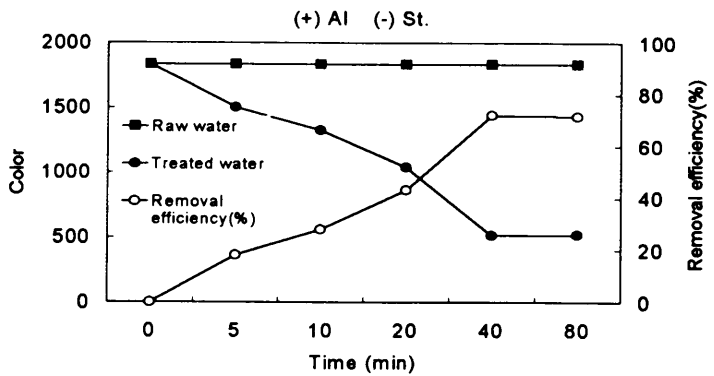
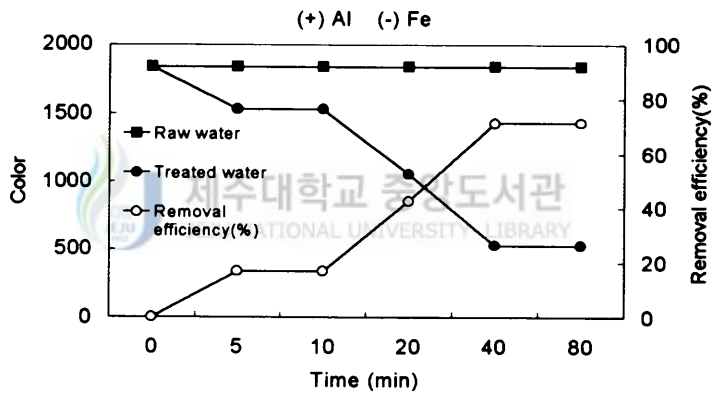
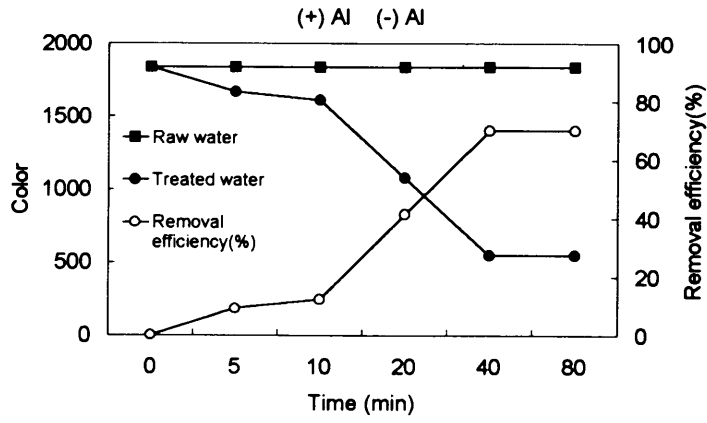
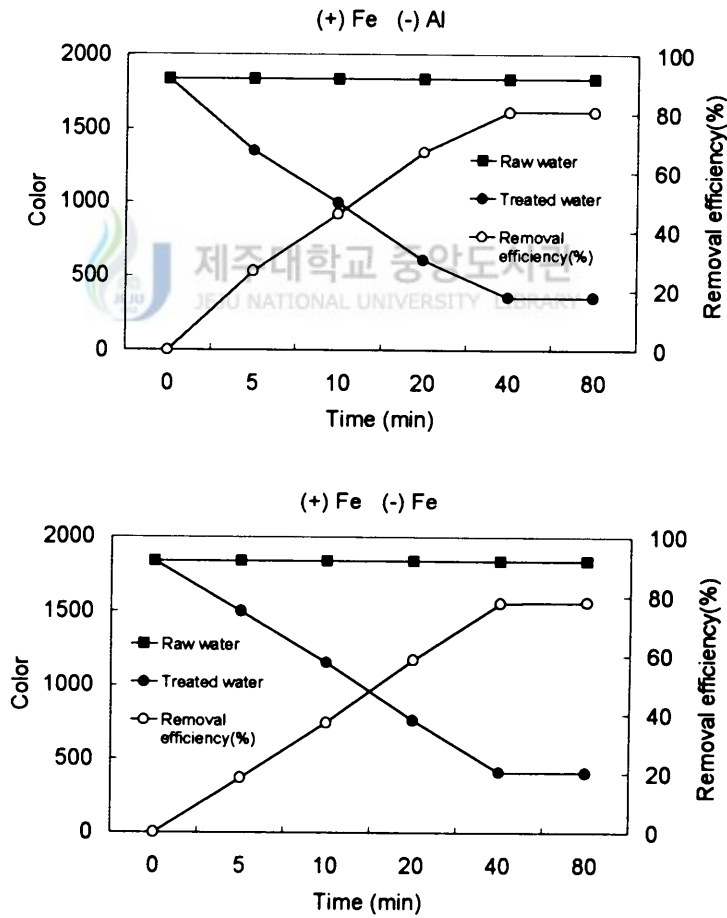


Fig. 12. Variation of Color concentration and removal efficiency with electrode [(+): Al (-): Al, Fe, [St.]].

Fig. 13은 양극(+)으로 Fe, 음극(-)으로 Fe, St., Al을 각각 사용했을 때의 색도제거효율의 변화를 나타내었는데, 제거효율의 변화양상은 Fig. 12의 결과치와 거의 유사한 양상을 보였다. 제거효율은 평균 75~80%로 Al를 양극(+)으로 사용한 경우보다 높게 나타났는데, 이것은 양극(+)으로 사용된 Fe, Al 중에서 Fe가 이온형태로 용출되어 수중에서 $Fe(OH)_3$ 와 같은 형태의 수산화물을 형성하여 수중에 존재하는 난분해성 물질들을 응집·침전하는데 Al를 양극(+)으로 사용한 경우보다 빨리 침전되기 때문인 것으로 사료된다.



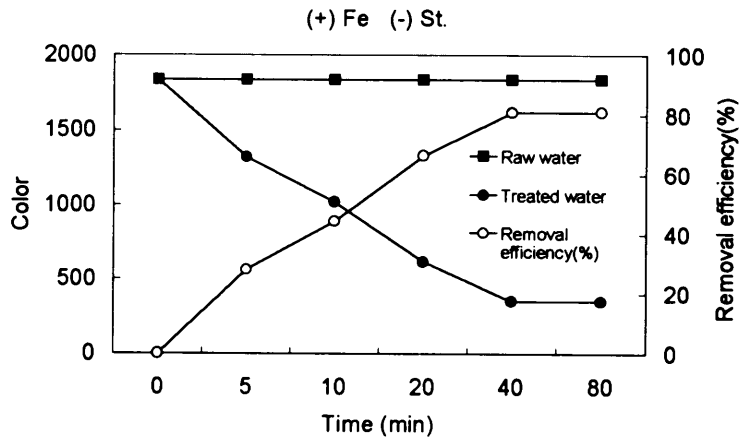
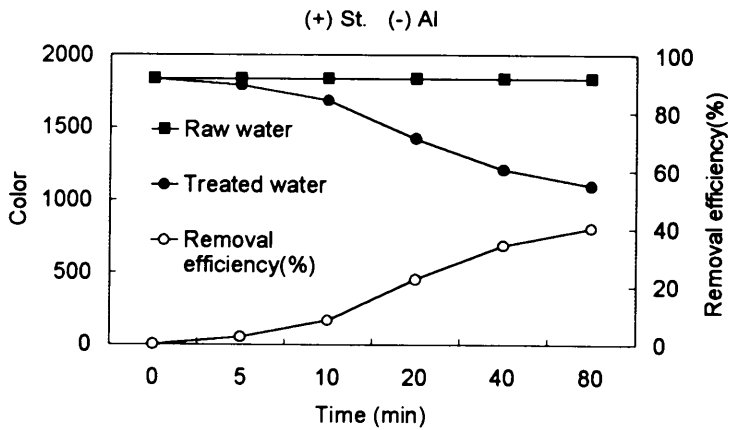


Fig. 13. Variation of Color concentration and removal efficiency with electrode [(+): Fe (-): Al, Fe, St.].

Fig. 14는 양극(+)으로 St.를 사용하고 음극(-)으로 Al, Fe, St.를 각각 사용하여 전기분해하였을 때 반응전과 후의 색도제거효율의 변화를 나타내었다.



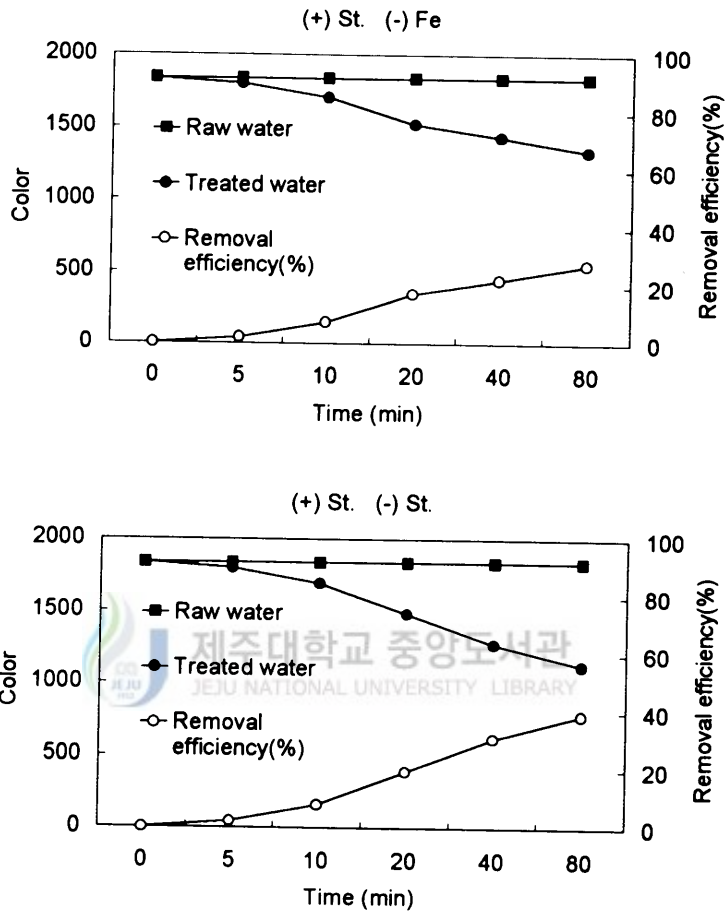
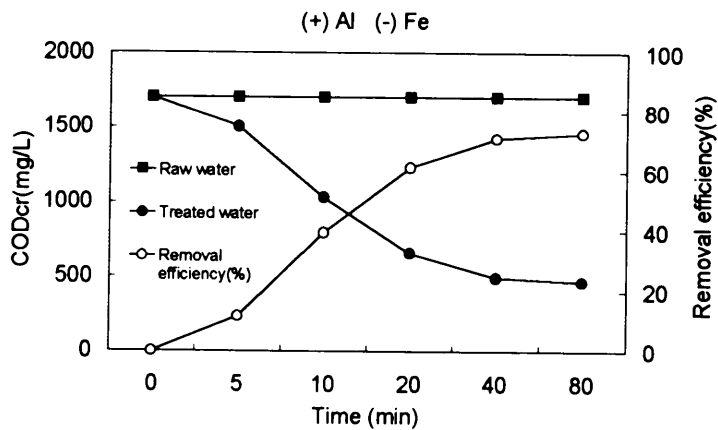
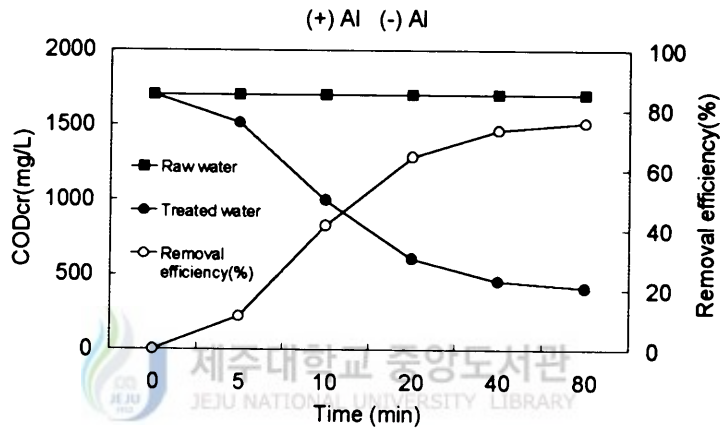


Fig. 14. Variation of Color concentration and removal efficiency with electrode
 [(+): St. (-): Al, Fe, St.].

반응종결 후 최종 색도제거효율은 약 27~40%로서 앞에 보여진 Al, Fe 보다 색도제거효율이 낮음을 알 수 있었는데, 이것은 St. 를 양극(+)으로 사용할 경우 전기분해에 있어 반드시 필요한 전기응집과 전기산화반응중에서 특히 색도를 제거하는데 효과적인 전기응집반응이 결여되었기 때문인 것으로 사료된다.

2) CODcr 제거특성

Fig. 15, 16, 17에서는 Al, Fe, St.를 양극(+)과 음극(-)으로 각각 사용하여 전기분해하였을 때 원수와 처리수의 CODcr농도변화 및 제거효율을 나타내었다.



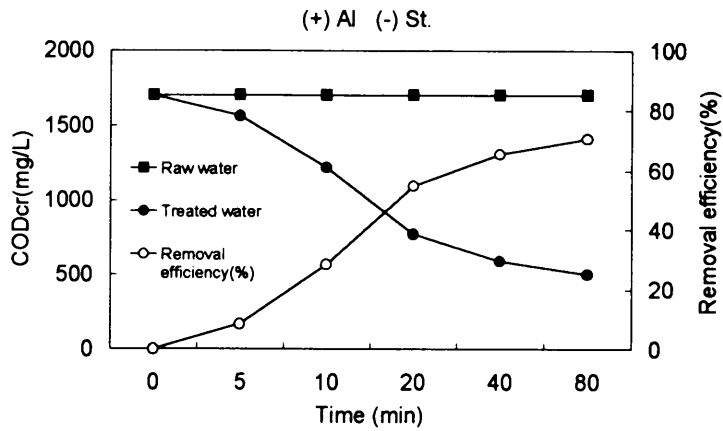
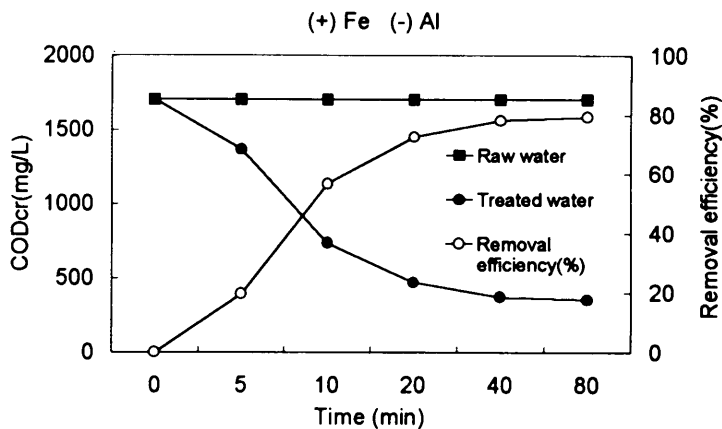


Fig. 15. Variation of COD_{Cr} concentration and removal efficiency with electrode [(+): Al (-): Al, Fe, St.].

Fig. 15는 양극(+)으로 Al, 음극(-)으로 Al, Fe, St.를 사용했을 때의 결과를 나타내었는데 반응시간이 경과하면서 제거효율은 증가되었으며 반응 종결후 최종 제거효율은 70~80%이었고, 음극(-)에 사용된 Al, Fe, St. 순으로 제거율이 컸음을 알 수 있었다. 대부분의 반응은 40분내에 이루어졌다.



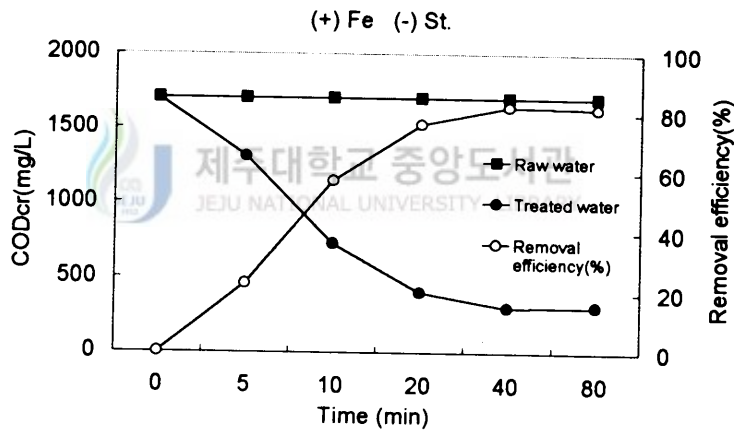
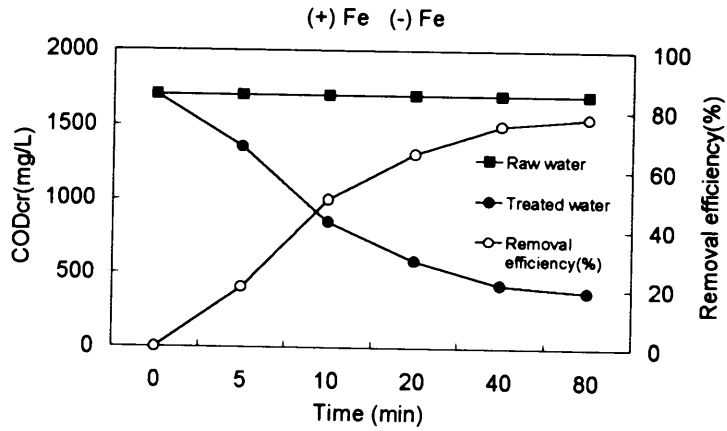


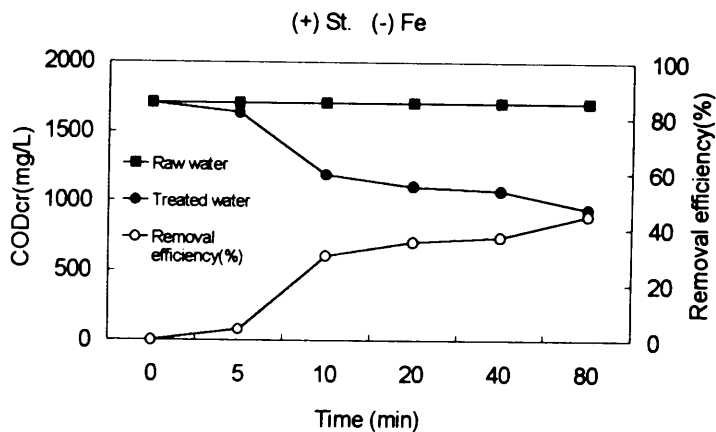
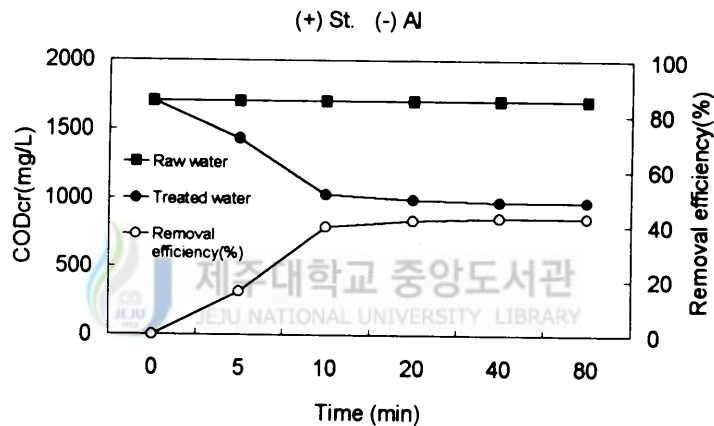
Fig. 16. Variation of CODcr concentration and removal efficiency with electrode [(+): Fe (-): Al, Fe, St.].

Fig. 16은 양극(+)으로 Fe를 사용하고 음극(-)으로 Al, Fe, St.를 사용했을 경우의 CODcr의 농도변화와 제거효율을 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 제거효율은 증가되었으며 반응 종결 후 최종제거효율은 75~80%이었다. 음극(-)으로 사용된 세 종류의 금속에 대하여 제거율은 St, Fe, Al 순으로 컸고 반응시작 후 20분을 전후로 대부분의 반응이 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 17은 양극(+)으로 St., 음극(-)으로 Al, Fe, St.를 각각 사용했을 때의 CODcr농도변화와 제거효율을 나타내었다. 반응시간이 경과함에 따라 제거효율은 증가되었으며 반응종결 후 최종제거효율은 45~63%이었다.

St.를 음극(-)으로 사용한 경우, 반응은 다른 두 경우에 비해 일정한 경향을 보였으며 CODcr 제거효율 또한 가장 나은 결과를 나타내고 있다. 음극(-)으로 Al를 사용한 경우 반응시작후 10분까지 40%의 제거효율을 나타내고 있지만 그 이후 제거율의 변화폭은 적었다.

음극(-)으로 사용된 St., Al, Fe순으로 CODcr의 제거효율이 컸다.



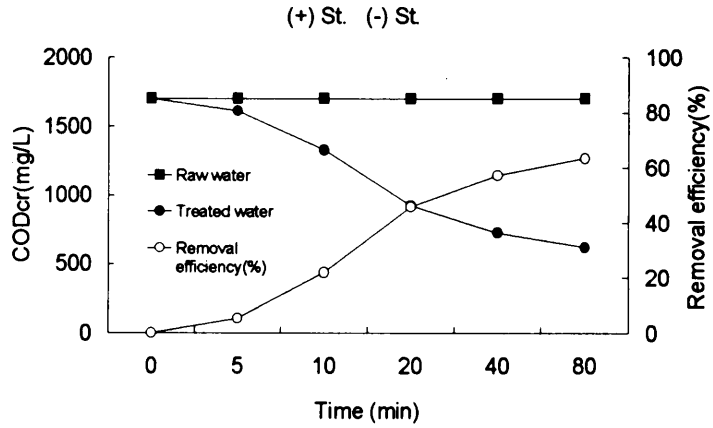
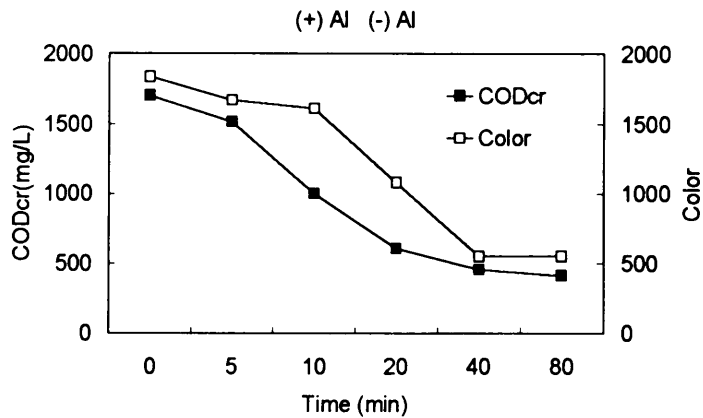


Fig. 17. Variation of COD_{Cr} concentration and removal efficiency with electrode [(+): St. (-): Al, Fe, St.].

3) COD_{Cr}과 Color의 동시제거 특성

Fig. 18, 19, 20은 전극재질 변화와 반응시간 변화에 따른 COD_{Cr}과 색도의 동시제거 특성을 나타낸 것이다.



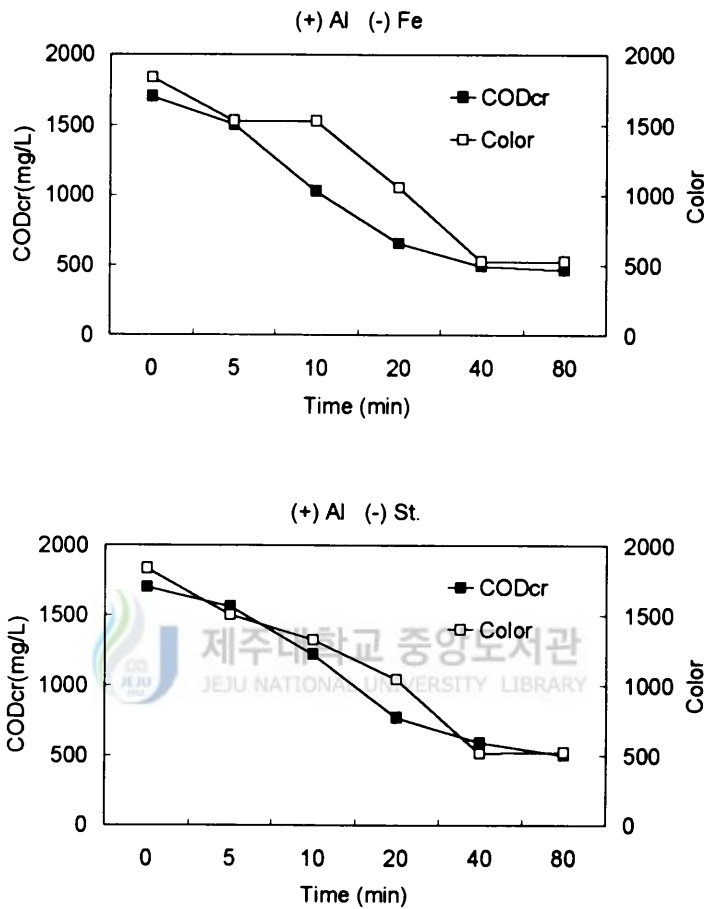


Fig. 18. Variation of CODcr and Color concentration with electrode [(+): Al (-): Al, Fe, St.].

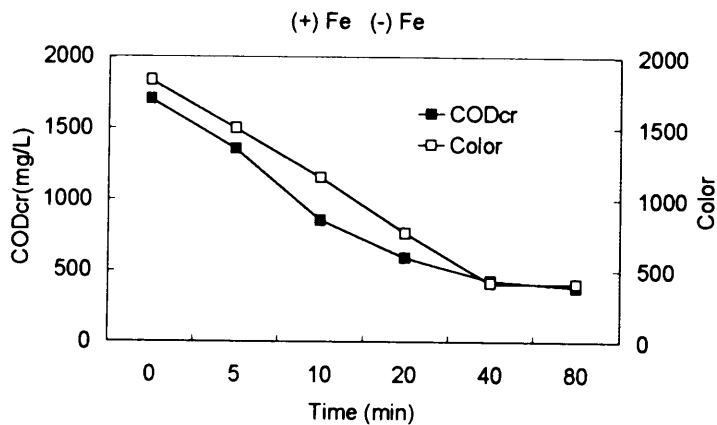
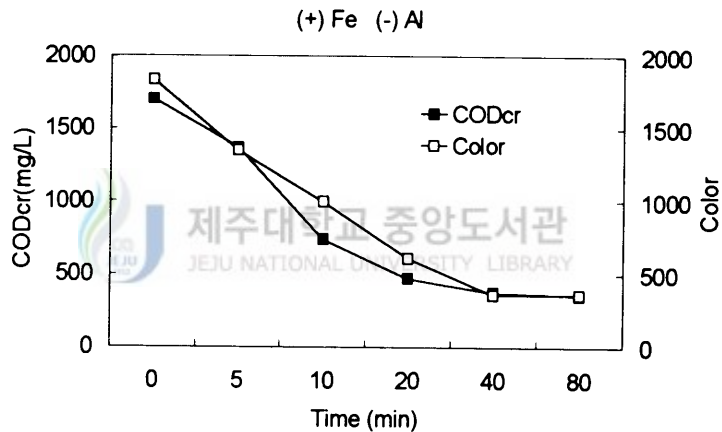
앞서 보여진 결과들과 마찬가지로 반응 시작 후 10분 경부터 반응이 활발하게 일어나고 40분 이 후부터는 반응이 느려지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 18은 양극(+)으로 Al, 음극(-)으로 Al, Fe, St.를 사용했을 경우의 CODcr과 색도의 농도변화를 나타낸 것으로서 Al, Fe를 음극(-)으로 사용할 경우 CODcr이 색도보다 비교적 일정하게 감소하는 양상을 보이고 있다. 색도의 경우 반응시작 후 10분이 경과한 후부터 활발하게 제거되었다.

St.를 음극(-)으로 사용할 경우 CODcr과 색도값이 비슷하게 제거되는 양상을 보이고 있는데, 반응전반기에는 색도, 후반기에는 CODcr의 제거율이 좋았다.

Fig. 19는 양극(+)으로 Fe, 음극(-)으로 Al, Fe, St.를 사용했을 경우의 CODcr과 색도의 농도변화를 나타낸 것으로서 세 가지 경우 모두 CODcr과 색도값이 비슷하게 제거되는 양상을 보이고 있는데, 반응시작 후 40분까지 CODcr에 비해 색도농도가 비교적 일정하게 감소되었다.

반응전반기에는 색도, 후반기에는 CODcr의 제거율이 좋았다.



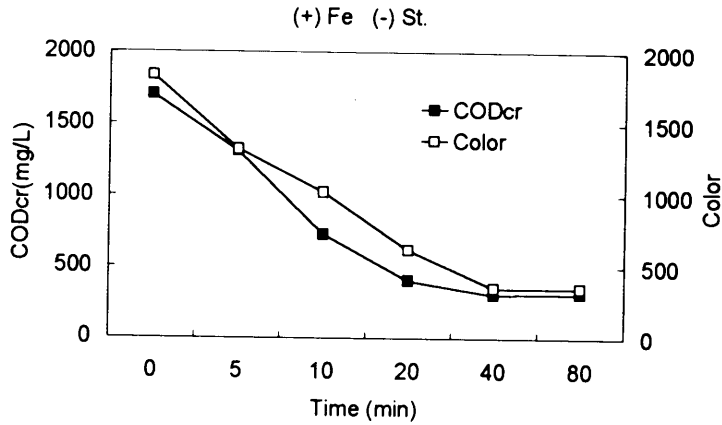
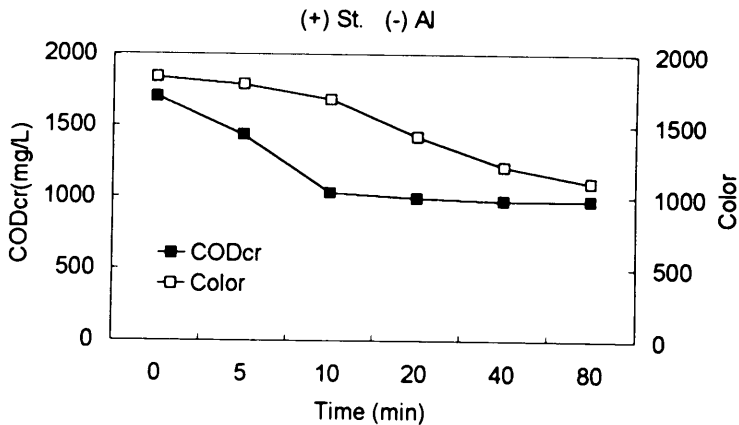


Fig. 19. Variation of CODcr and Color concentration with electrode

[(+): Fe (-): Al, Fe, St.].

Fig. 20은 양극(+)으로 St., 음극(-)으로 Al, Fe, St.를 사용했을 때 CODcr과 색도의 농도변화를 나타낸 것이다. Al를 음극(-)으로 사용한 결과 색도에 비해 CODcr이 보다 신속하게 제거되었는데, 반응시작 후 10분 이내에 대부분의 반응이 이루어졌음을 알 수 있었다. St.와 Fe를 사용한 결과 비슷한 제거 양상을 보였으며 또한 전체적으로 색도의 농도변화 경향은 일정하였으나 CODcr의 경우 음극(-)으로 사용된 St., Fe, Al 순으로 감소율이 컸다.



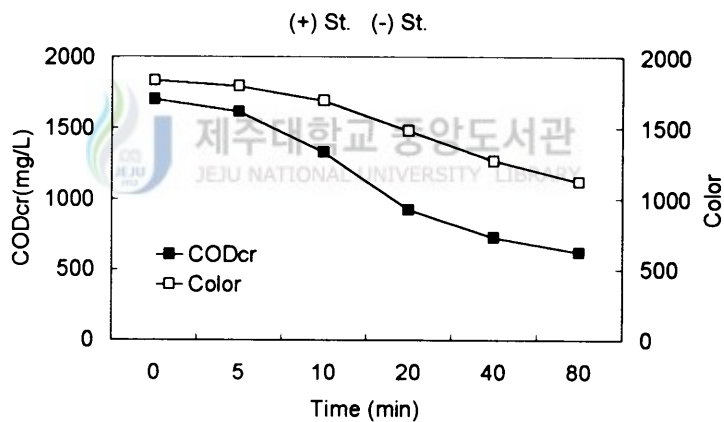
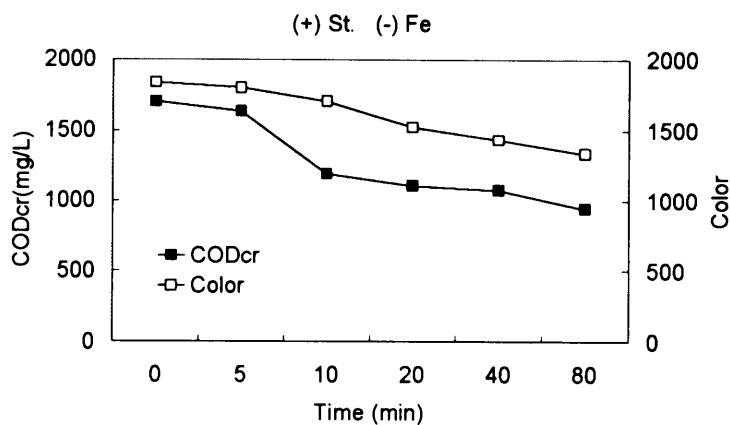


Fig. 20. Variation of CODcr and Color concentration with electrode
 [(+): St. (-): Al, Fe, St.].

V. 결론

매립완료된 도시폐기물 매립지에서 발생하는 난분해성 유기물(CODcr)과 색도(Color)제거를 위한 전기분해법의 적용가능성을 실험실적으로 검토하여 보았다.

본 실험의 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기분해시 전극간격 2cm에서 pH 7~8, 반응시간 40min의 반응조건에서 반응전압이 8volt일 때 최고 81.7%의 CODcr제거효율과 최고 81.0%의 색도제거효율을 구할 수 있었다.
2. 반응시간의 경과에 따라 지속적인 제거효율의 상승은 나타났으나 경제성과 효율성을 고려할 때 적정 반응시간은 40분으로 판단되었다.
3. 전극재질의 변화에 따른 효율비교에서 경제성, 효율성, 전기응집후 부산물의 침전성 등을 고려할 때 양극(+)은 Fe, 음극(-)은 Al인 조건이 가장 우수한 것으로 도출되었으며,
4. 반응초기에는 전극에서의 용출금속과의 응집작용에 의해 색도의 제거가 그리고 반응후기에는 전기적 산화작용에 의해 CODcr의 제거효율이 보다 양호하게 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

VI. 참고문헌

- Akihiro NAGANO, Chihiro NAKAMATO, Masaharu SUZUKI, 1999, Decolorization Treatment by Electrolysis of Molasses Wastewater (Effects of Electrolysis Conditions on Decolorization Efficiency), JSWE, pp. 498~504.
- 북제주군·남제주군 쓰레기 매립장 조사보고서, 1999, 제주환경운동연합 환경지기단, pp. 62~100.
- 伴繁雄, 庫澤孝男, 若林弘一, 澤養夫, 1978, 工業用水, pp. 232, 53.
- 朴慶根, 1992, 廢棄物 浸出水의 成分分析·處理에 關한 研究, 啓明大學校 석사학위논문.
- 박미애, 배성근, 1996, 침출수의 경년변화에 관한 조사연구, 昌原大學校 環境問題研究所 論文集, 第5輯, pp. 155~163.
- 박상원, 김성국, 이광우, 1998, 전기분해를 이용한 산업폐수처리에 관한 연구, 환경과학회지, 3(1), pp. 131~142.
- 東 義昭, 上田 直隆, 1994, 染色排水의 전해법による 脫色, pp. 24~29.
- 국립환경연구원환경자료집, 2000, 폐기물 매립시설 및 침출수 처리, http://www.nier.go.kr/envmaterial/data_2_5.htm.
- Ho., C.C., C.Y. Chan, K.H. Khoo, 1986, Electrochemical treatment of effluent : a preliminary study of anodic oxidation of simple sugar using lead dioxide coated titanium anodes", J. Chem. Tech. Biotechnol., 36, pp. 7~14.
- 환경백서, 1998, 환경부.
- 洪丁善, 1996, 都市쓰레기 埋立地 浸出水의 化學 및 電氣的 酸化處理工程에 關한 研究, 단국대학교 박사학위 논문.
- 許寅亮, 1995, Fenton 산화와 생물학적 공정을 이용한 단순매립지 침출수의 처리, 강원대학교 박사학위논문.
- James P. Hoare, 1979, J. Electrochem, Soc., 126, pp. 190.
- 장향동, 1992, 전기화학 이론과 그 응용, 동명사.
- 장윤영, 최상일, 이철효, 2000, 매립지 침출수처리를 위한 펜톤유사반응에 관한 연구, 한국물환경학회지, 16(3), pp. 414~415.
- 全鍾楠, 1997, 전기분해에 의한 크롬과 시안(Cr^{6+} , CN^-) 혼합폐수처리, 단국

대학교 박사학위 논문.

- 전기화학연구회, 1979, 전기화학이론과 그 응용, 동명사.
- 정경훈, 정오진, 1999, 알루미늄의 부식으로 발생한 알루미늄 이온에 의한 인 제거, 한국환경과학회지, 8(6), pp.705~710.
- 정경훈, 최형일 등, 2000, 알루미늄의 전기분해를 이용한 인 제거, 한국환경과학회지, 9(1), pp.95~99.
- 정재춘, 1996, 폐기물 처리, 신광문화사, pp.15~24; pp.367~451.
- 金福賢, 1995, 生物學的 工程에서 鐵의 電氣分解를 利用한 汚染水中 窒素와 磷의 除去에 關한 研究, 경희대학교 박사학위 논문.
- 김종향, 양종규, 2000, 광화학적처리를 이용한 혼합염료의 색도제거, 대한환경공학회지, 22(8), pp.1460~1462.
- 金世鎭, 1996, 電氣分解에 의한 染色廢水脫色工程의 處理效率과 속도론 特性, 단국대학교 박사학위 논문.
- Kenji SUGIZAKI, Terufumi IWATA and Yasushi TAKEUCHI, 2000, Effect of an Electrolytic Oxidation Treatment on Disinfection of Algae in Lake and Marsh Water, JSWE, 23(5), pp.285~291.
- Kuhn, A.T., 1982, The electrochemical treatment of aqueous effluent streams In Electrochemistry of Cleaner Environments, J. O'M. Bockris(ed). Plenum Press, New york, pp.98.
- Lawrence V. Cipollone, 1979, 폐수로부터 TNT의 전기화학적 제거, Intnova INC, pp.1~24.
- 이병규, 조성웅, 2000, 안료폐수의 탈색연구, 대한환경공학회지, 22(3), pp.430~432.
- 임경은, 정팔진, 2000, 플라즈마 발생장치를 이용한 염색폐수의 색도 및 COD 제거, 대한환경공학회지, 22(8), pp.1390~1391.
- 李圭星, 洪宗淳, 曹雄鉉, 1997, Wastewater Pollution Control Technology, Dong Hwa Technology Publication Co., pp.145~152.
- 이무강, 김영철, 신현무, 1999, 전해산화공정에 의한 도금-피혁 혼합 폐수의 처리, 대한환경공학회지, 21(11), pp.2095~2096.
- 이상화, 이규석, 허재용, 광종운, 2000, Fe-Al 블렌딩 응집제의 염색폐수 처리효과, 대한환경공학회지, 22(8), pp.1499~1500.
- 李泰永, 1991, 高鹽分含有廢水の 無隔膜電解處理, 東亞大學校, 박사학위논문.

- Masaki MORIZUMI, Akihiro FUKUMOTO. et al., 1999, Basic Studies on the Characteristics of Phosphorus Removal by the Electrochemical Elution of Iron, JSWE, 22(6), pp.459~464.
- Masaki MORIZUMI, Akihiro FUKUMOTO. et al., 2000, Studies on the Electrolytic Conditions for the Electrochemical Elution of Iron as Applied to Phosphorus Removal Technology, JSWE, 23(5), pp.279~284.
- Matt Kennedy, pres., 1991, Environmental Protection Technologies Corp., Atlanta, GA, pp.6~29.
- MOSHE ABDA and YORAM OREN, 1993, REMOVAL OF CADMIUM AND ASSOCIATED CONTAMINANTS FROM AQUEOUS WASTES BY FIBROUS CARBON ELECTRODES, Wat.Res. 27(10), pp.1535~1544.
- M. S. E Abdo and Rasheed S, 1987, Al-Ameeri J. Environ. Sci. Health, A22(1), pp.27~45.
- O. Groterud and L. Smoczynski, 1986, Wat. Res. 20(5), pp.667~669.
- Pletcher, D., 1982, Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall, New York.
- Sheng H. Lin and Chi F. Peng, 1994, TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER BY ELECTROCHEMICAL METHOD, Wat.Res. 28(2), pp.272~282.
- 申盛義 編著, 1994, Environmental Science and Engineering Dictionary, 동화기술, pp.228.
- 수질오염·폐기물·토양오염 공정시험방법, 1996, 동화기술.
- 수질환경보전법(시행규칙 별표5 및 별표11), 1998, 환경부.
- Smith de Sucre, V. and A.P.Watkinson, 1981, Anodis oxidation of phenol for wastewater treatment, Can. J. Chem. Eng., 59, pp.52~59.
- Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition, 1998, APHA-AWWA-WPCF.
- Ulker Bakir Oguteren and Savas Koporal, 1994, J. Enviro. Sci.Health, A29(1), pp.1~16.
- Wilcock, M. Brewster, W. Tincher, 1992, American Dyestuff Reporter, pp.15~21.

- 양용운, 1996, 염색폐수의 색도제거기술현황 및 대책방안, 첨단환경기술, 11, pp.2~11.
- 양용운, 강해정, 1997, 전자빔 가속기를 이용한 염료의 색도제거, 첨단환경기술, 10, pp.2~10.
- 小野雄策 外, 1989, 埋立における汚濁成分等の動向, 廢棄物處理對策全國協議會全國大會 講演集, 40, pp. 24~29.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 부족함이 많은 저를 깊은 관심과 애정으로, 그리고 많은 학문적 가르침으로 지도해 주신 허 목 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한, 부족한 논문을 완성시켜 주시기 위해 많은 조언과 면밀하게 검토를 아끼지 않으신 이용두 교수님, 조은일 교수님과 학부과정에서부터 지금까지 언제나 자상한 가르침을 주신 오윤근 교수님, 허철구 교수님, 감상규 교수님, 이기호 교수님께 진심으로 감사를 드립니다.

바쁜 와중에도 많은 관심과 조언을 해주신 한지용, 류성필 선생님 그리고 박사과정의 박용이, 김창영, 문상희 선생님 석사과정 동안 함께 하며 서로 위안을 주었던 김길성, 양순미, 현성수, 고병철, 강병남, 김대경, 김광진, 현승규, 강기봉, 부창산, 강춘희, 송희경, 홍정현, 김효정 학형, 힘든 실험실 생활에서도 웃음을 잃지 않고 묵묵히 도와준 승훈, 광민, 기석, 경미, 은정, 성철, 현정, 혜령, 미화, 또순 등 폐수·폐기물공학연구실 후배들에게도 감사의 마음을 전합니다.

학업에 전념할 수 있도록 도와준 정우, 동균, 병구, 용식, 경철, 훈철 등을 비롯한 벗들과 누나, 매형, 이주, 매제 그리고 막내 지연에게 고마운 마음을 전합니다.

지금껏 묵묵히 지켜봐 주시고 자식들을 위해 온갖 고생들을 마다하지 않으신 아버지, 어머니 두 분께 이 작은 결실을 바칩니다.

고맙습니다.

2001년 1월 1일 辛巳年 새해 아침에...