工學碩士 學位論文

洗車場 廢水의 二段 電解處理

Two Steps Electrolytic Treatment of Car Washing Wastewater

指導敎授 金 仁 洙

2001年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 環境工學專攻

朴 成 進

본 論文을 朴成進의 工學碩士學位論文으로 認准함

委員長 : 朴 相 潤 (印)

委 員 : 金 仁 洙 (印)

委 員 : 鄭 柄 健 (印)

2000年 12月 19日

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 環境工學專攻

朴 成 進

목차

List of Tables

List of Figures

Two Steps Electrolytic Treatment of Car washing Wastewater

Park Sung Jin

Department of Civil and Environmental Engineering,
Graduate School, Korea Maritime University

Abstract

Car washing wastewater which contains nonbiodegradable pollutants such as surfactants, waxes, lubricants and antifreeze which results pollution on water environment. The number of Car washing shop in Korea reach almost 14,000 places and the most part of them have small scale. Therefore there have been some problems in treating Car washing wastewater by biological methods.

This study was conducted to treat Car washing wastewater by two steps electrolytic process using dimensionally stable anode(titanium coated with IrO_2) and stainless cathode(H-C metal). First step is electro-coagulation process packed bi-polar media between main electrode. Second step is electro-oxidation process to degrade remain soluble organic matters.

The optimum electrolytic conditions such as current density, electrode clearance, conductivity, pH and reaction time etc. were studied in this paper. And the capacity of each step and economic

comparativeness with traditional methods were determined. Through this study, it is confirmed that two steps electrolytic process is an effective method to treat Car washing wastewater in Korea.

Ⅰ 서론

최근 자동차 수의 급격한 증가와 더불어 운수장비수선 및 세차시설에서 배출되는 폐수의 양도 크게 증가하였다. 현재 전국 13,800여 업소에서 하루 5 6만여 톤의 폐수가 발생되고 있으며(1), 업소의 대부분은 폐수 발생량 50톤/일 미만의 5종 사업장이다. 세차장 폐수는 자동차, 건설기계, 열차, 항공기 등 운송장비를 수선·세차 및 세척하는 공정에서 발생되는 폐수를 말한다. 세차장 폐수는 독성이 강해 수중 용존산소 부족을 유발하여 수중 생태계 파괴의 원인이 된다. 특히 세차장 폐수에 함유되어 있는 계면활성제는 0.5ppm 정도의 농도에서 거품을 형성하여 산소의 유입을 차단하며, 폐수처리과정에서 윤활유 등과 결합하여 유화 및 분산작용을 일으켜 플럭의 형성을 방해하고 탁도를 유발시켜 심각한 수질오염을 일으킨다(2). 계면활성제가 함유된 폐수의 생물학적 처리가 가능하다는 연구가 보고되었지만(3)-(6), 세차장 폐수에는 세차에 사용하는 세제와 왁스 그리고 차량정비에서 발생하는 윤활유와 부동액 등의 난분해성 오염물질이 함유되어 있으며, 또한 부지가 협소하고 폐수 발생량이 적으며 대부분 영세한 규모이기 때문에 생물학적 처리는 부적절하다고 판단된다.

세차장 폐수 처리는 스크린으로 전처리 과정을 거친 후 물리·화학적 처리가 대부분 사용된다. 물리·화학적 처리방법에는 약품응집법, 가압부상법, 여과법, 오존산화법 등이 있으며 그 중 화학약품을 이용한 응집침전법이 가장 많이 사용되고 있다(7)-(10). 그러나 응집침전법의 경우 폐수내의 난분해성 오염물질의 적정처리가 어려우며, 약품사용량 및 슬러지 발생량이 많아 비경제적이다(11). 이러한 실정을 감안할 때 유지관리

가 간단하고 경제적이며 효율적인 세차장 폐수 처리 공정이 강구되어야 한다.

현재 국내·외에서는 전기화학적인 방법에 의한 수 처리에 관한 연구가 활발히 수행되고 있으며 그 중 철이나 알루미늄 전극을 이용한 전해응집법에 의한 처리가 대부분을 차지하고 있다. 철이나 알루미늄 전극을 이용한 전해응집의 경우 양극판 손실이 발생하여 전극판을 자주 교체해야 하며, 부상 또는 응집 침전되는 슬러지 생성으로 화학적 처리와 같은 단점이 있다.

전해처리법은 전해산화, 전해환원, 전해응집 반응 등이 동시에 일어나며 전극에서 발생된 이온이 화학반응 및 침전을 일으키고 콜로이드 입자를 응집 및 전리 부상시켜 오염물질을 제거하는 공정이다(12)(13). 전해처리에 의해 생성된 금속수산화물은 화학적으로 만들어진 금속수산화물보다 활성이 강하고 제타전위가 낮기 때문에 응집과 흡착 및 침강 특성이 우수하여 폐수처리에 효과적으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 산소 과전압이 낮고 염소 발생특성 및 전류효율이 높은 DSA(Dimensionally Stable Anode)계통의 Ti-IrO_2를 양극으로 하고 H-C 금속을 음극으로 사용하여 전해산화 및 전해응집공정을 직렬로 연결한 2단전해처리공정을 고안하였다. 2단전해처리공정을 이용하여 세차장 폐수에 함유되어 있는 유·무기물, 계면활성제, 그리고 유분의 분해 및 처리과정에 대한 제반 실험을 수행하였으며, 세차장 폐수의 경제적이며 효율적인 처리방법의 가능성을 검토하였다. 본 실험의 결과는 2단전해처리공정에 의한 소규모 난분해성 폐수의 처리 특성을 평가하여 적정처리를 위한 공정설계나 운영의 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

II 이론적 고찰

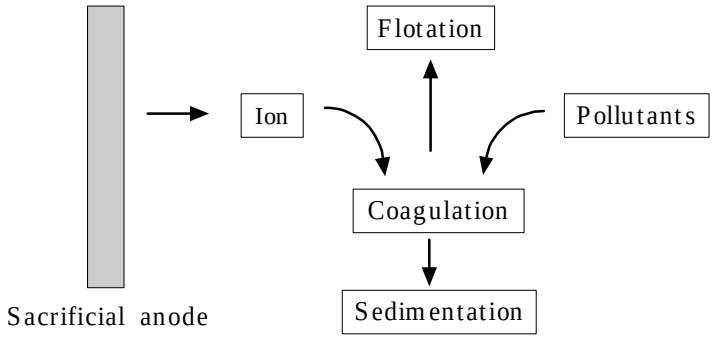
2.1 전기분해

2.1.1 전기화학반응

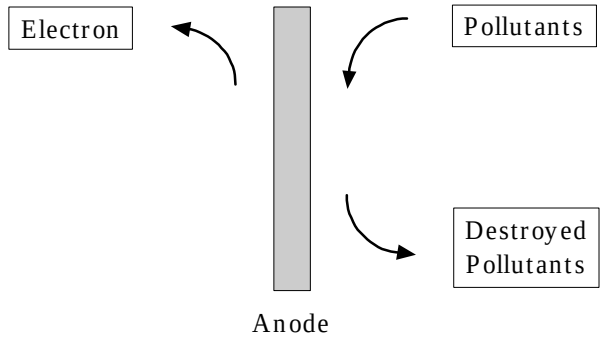
전기·화학적으로 폐수중의 오염물질을 처리하는 방법은 전해산화와 전해응집 또는 전해부상으로 구분하며 Fig.2.1과 같이 나타낼 수 있다. 전해응집은 전극판에서 이온이 용출되어 폐수중의 오염물과 응집 흡착하여 수소와 염소가스에 의해 부상되거나 때로는 침전되어 물과 분리된다. 전해산화는 양극에서 직접 오염물질을 산화시켜 제거하는 직접산화법과 중간생성물에 의해 오염물질을 제거하는 간접산화법이 있다.

1) 전극반응

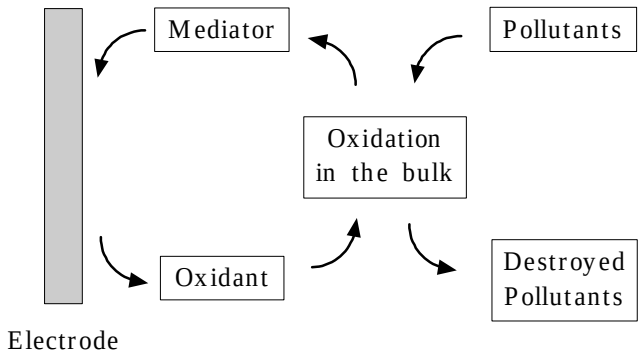
일반적으로 전기·화학적처리에서 오염물질은 직접양극산화나 간접산화공정으로 제거된다. 직접양극산화에서 오염물질은 우선 양극판에 접촉하고 양성전자교환에 의해 분해된다. 간접산화는 전기분해에서 전기·화학적으로 생성된 차아염소산과 같은 강한 산화물이 오염물질을 분해시킨다. 많은 폐수내의 염소는 다량으로 존재한다. 염소의 양극산화는 빠르게 진행되기 때문에 염소를 함유하고 있는 폐수를 전기분해하면 간접산화효과가 발생한다(14). 또 질소화합물과 같은 몇몇 오염물질은 양극의 직접산화에 의해 분해되는데 상당한 내성을 가진다. 질소화합물의 분해는 음극에서 질소화합물이 아미노 그룹으로 환원되고 염소에 의해 쉽게 산화된다(15).



(a) Electro-flotation



(b) Direct oxidation



(c) Indirect oxidation

Fig.2.1 The scheme of pollutant removal pathway in electro-chemical oxidation process(16)(17).

2) 전극반응속도

전극반응은 계면에 일어나는 불균일계 반응과 유사하고 특히 계면을 전자전도체와 이온 전도체의 결합으로 이루어지며 이상간에 전하나 물질의 이동이 있는 것이 최대 특징이다. 따라서 전극반응은 일반적으로

$$aO_A + bO_B + \cdots + ze^- \Leftrightarrow pR_p + qR_Q + \cdots \quad [1]$$

로 표시된다. 여기서 O_A, R_P 등은 각각 산화상태에 있는 A물질 및 환원상태에 있는 P물질을 가리킨다. 또 우향(→)은 음극반응, 좌향(←)은 양극반응이다. 전극반응속도는 전극과 용액의 계면에서의 전류(I)로 측정되며 대다수의 경우에는 전류밀도(i=I/S, S는 전극표면적)에 비례한다.

실제의 전극반응은 많은 소 과정으로 이루어진다. 일반적으로 생각되는 것으로는 전해질 용액에 전류를 통하면 용액중의 이온은 전극에 끌리게 되어 전기를 방출하므로 하전을 잃게 된다. 방전한 이온은 전극에 석출되거나, 기체가 되거나 또는 다른 이온의 하전을 빼앗아서 다시 이온으로 되돌아가기도 한다. 일반적으로 어떤 금속류는 전기를 통하면 수용액이나 그 용융액에 전류를 통하면 반드시 양쪽 극에서 화학적 변화가 일어난다.

2.1.2 전기분해반응

1) 물의 전기분해

물을 전기분해하면 양극과 음극의 반응은 다음과 같다.

$$\text{Anode} : H_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^- + e^- \quad [2]$$

$$\text{Cathode} : 2H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H_2O + H^+ \quad [3]$$

$$\text{Total reaction} : H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad [4]$$

전해액이 산이면 음극에서 생성된 수산화 이온은 곧바로 중화될 것이

다. 식[3]의 H^+와 OH^-는 곧 수소분자와 산소분자로 되며 1 패러데이(F)에 대하여 1 분자의 물이 분해된다. 수용액을 전기분해 하여 수소와 산소가 발생할 때에는 용액의 pH에 관계없이 물의 분해가 이루어진다(18).

2) 염소의 전기분해

전극반응에서 주요 생성물인 염소와 수산화 이온은 전극사이의 전해액에서 반응하여 차아염소산(HOCl) 및 차아염소산 이온(OCl^-)을 형성하고 이것은 화학적 자동산화(불균화 반응)에 의해 염소산염으로 전환된다. 염소의 전기분해과정은 아래와 같다.

$$\text{Anode} : 2Cl^- \rightarrow Cl_2(\text{dissolved}) + 2e^- \quad [5]$$

$$\text{Cathode} : 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \quad [6]$$

$$\text{Between the electrodes} : Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+ \quad [7]$$

$$HOCl \rightarrow OCl^- + H^+ \quad [8]$$

양극에서 주요 생성물은 식[5]에서 나타난 바와 같이 염소이며 낮은 온도에서 전기분해에 의해 용존상태의 염소를 형성하며 이것은 전해액이 알칼리성에서도 가능하다. 따라서 양극 주위는 산, 음극 주위는 식[6]에 의해 알칼리를 형성하기 때문에 식[7]에서 차아염소산은 양극에서, 차아염소산 이온은 음극에서 이루어진다.

온도와 pH에 따른 HOCl과 OCl^- 이온의 분포는 Fig.2.2에 나타내었다. pH 7.5 이상에서는 HOCl이, pH 7.5 이하에서는 OCl^-이 주 화학종임을 알 수 있다.

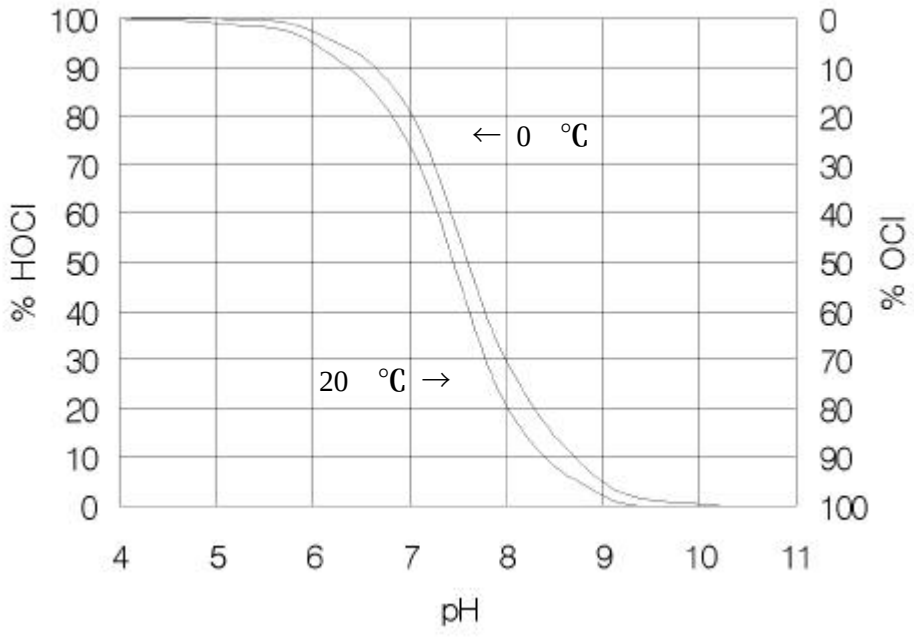


Fig.2.2 Distribution of HOCl and OCl^- in water at indicated pH levels(19)

음극에서 발생한 수산화 이온이 양극으로 이동하고 양극에서 발생된 염소가스는 대기 중으로 방출되기 전에 일부가 음극으로 이동하여 다음과 같이 화학평형을 이룬다(20).

$$2OH^- + Cl_2 \rightarrow ClO^- + H_2O + Cl^- \quad [9]$$

전기분해 과정 중에 차아염소산 및 차아염소산 이온의 손실 반응이 증가하면 공장내의 전기효율이 감소한다. 이런 손실반응은 음극 손실 혹은 환원 손실과 양극손실 혹은 산화 손실반응으로 구분되며, 최대로 얻을 수 있는 차아염소산 이온은 산화·환원 반응에 의한 아래와 같은 손실반응으로 제한된다.

① 음극 손실반응

차아염소산과 차아염소산 이온의 음극손실은 다음과 같이 음극에서 발생한다.

$$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^- \quad [10]$$

$$ClO_3 + H_2O + 6e^- \rightarrow Cl^- + 6OH^- \quad [11]$$

이들 이온의 일반적으로 알려진 비율에 따르면 차아염소산 이온은 염소산염보다 쉽게 환원된다. 따라서 음극손실은 음극표면을 향한 차아염소산 이온의 확산에 지배를 받는다. 그러나 중요한 변수로 작용하는 차아염소산 이온의 농도와 pH는 조정되지 않는다(21).

② 양극 손실반응

차아염소산의 양극손실반응은 다음과 같으며 1.5 몰의 산소가 방출되고 염화이온과 염소산염의 형성을 동반한다. 또한 양극에서 물이 전기분해되어 1 몰의 산소를 방출한다(22).

$$6HOCl + 3H_2O \rightarrow 3/2O_2 + 2ClO_3^- + 4Cl^- + 12H^+ + 6e^- \quad [12]$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad [13]$$

Kelsall *et al.*(1984), Krstajic *et al.*(1987) 및 Czarmetzki and Janssem(1992)은 차아염소산 이온의 손실반응을 다음과 같이 표현하였으며 산소와 염화이온 및 염소산염의 형성은 동일하다.

$$6OCl^- + 3H_2O \rightarrow 3/2O_2 + 2ClO_3^- + 4Cl^- + 6H^+ + 6e^- \quad [14]$$

전해액에서 손실반응은 다음과 같이 차아염소산과 차아염소산 이온이 반응하여 1 몰의 염소산염과 2 몰의 염화이온이 발생한다(22)(23).

$$\text{Solution} : 2HOCl + OCl^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + 2H^+ \quad [15]$$

$$\text{or} \quad HOCl + 2OCl^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + H^+ \quad [16]$$

이 반응은 고온에서 차아염소산보다 염소산의 생성이 잘되므로 고온에서는 바람직하지 않고 40 50℃의 온도에서 반응하는 것이 바람직한 것으로 평가되고 있다(24).

3) 유기물질의 전기분해

전해액이 산성인 용액의 금속이온은 전기분해과정에서 안정 상태에서 들뜬 상태로 산화되며 중간산물인 반응체가 생성된다. 식[17]은 양극에서 진행되며 많은 양의 유기물질이 산화되어 이산화탄소로 용액내에 확산된다(25).

$$x\,M^{n+} \rightarrow x\,M^{(n+1)+} + x\,e^- \quad [17]$$

$$x\,M^{(n+1)+} + \text{reacting agent} \rightarrow x\,M^{n+} + y\,CO_2 \quad [18]$$

유기물질의 전기분해는 양극에서 산화되지만 물의 전기분해에 의한 수산화 이온이 전극표면에 흡착되어 유기물을 산화하는 직접산화와 염소의 전기분해에 의해 생성된 차아염소산 등의 중간산물에 의한 간접산화로 구분할 수 있다.

① 직접산화

직접산화에 의한 유기물질의 제거는 우선 전극표면(M[ ])에서 물의 전기분해에 의해 생성되는 수산화 이온이 양극에 흡착된다.

$$H_2O + M[\ ] \rightarrow M[OH^-] + H^+ + e^- \quad [19]$$

전극표면에서 흡수 병합된 수산화 이온에 의해 유기물질이 산화되며, 이 반응은 식[20]과 같으며 높은 전류밀도의 산성용액에서 잘 진행되며 다음과 같다(26)(27).

$$R + M[OH^-] \rightarrow M[\ ] + RO + H^+ + e^- \quad [20]$$

여기서 RO는 계속적으로 형성되는 수산화 이온에 의해 산화된 유기물질이며 수중에서 양극방전을 계속한다.

Andre(1995)에 의해 나타난 전기분해에 의한 유기물질의 제거 메커니즘은 다음과 같다. 우선 식[21]에 나타난 바와 같이 산화된 양극(MO_x)에 물의 전기분해에 의해 생성된 수산화 이온이 흡착되고 식[13] 등에서 이미 발생된 산소와 반응하여 더 산화된 양극(MO_{x+1})을 형성하며 식[22]와 같다.

$$H_2O + MO_x \rightarrow MO_x[OH^-] + H^+ + e^- \quad [21]$$

$$MO_x[OH^-] \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \quad [22]$$

유기물질(R)은 이 산화성 양극에 흡착된 수산화 이온과 반응하여 이산화탄소, 물 혹은 수소 이온으로 분해된다.

$$R + MO_x[OH^-]_z \rightarrow CO_2 + zH^+ + ze^- + MO_x \quad [23]$$

② 간접산화

간접산화로 제거되는 유기물질의 전기화학반응은 전기분해 중 염소의 양극산화가 동시에 발생하며 차아염소산이 전극표면에 형성된다(20).

$$H_2O + M[\ ] + Cl^- \rightarrow M[HOCl] + H^+ + 2e^- \quad [24]$$

양극에서 생성된 차아염소산에 의해 유기물질이 산화되는 반응은 식 [25]와 같다.

$$R + M[HOCl] \rightarrow M[\ ] + RO + H^+ + Cl^- + 2e^- \quad [25]$$

또한 식[13] 등에 의해 산소가 발생하는 반응의 중간단계로서 생성되는 발생기 산소는 강력한 산화력을 지니고 있어 폐수 중에 함유한 유기물질인 아미노산이나 벤젠 유도체 등을 식[26], [27]과 같이 산화·분해할 수 있다.

$$NH_2CH_2COOH + [O] \rightarrow NH_3 + HCHO + CO_2 \quad [26]$$

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_4(OH)_2 \rightarrow C_6H_4O_2 + 2[H] \rightarrow C_4H_4O_4 + 2CO_2 \quad [27]$$

Kirk *et al.*(1985)은 Aniline의 전기분해 과정을 아래와 같이 나타내었다. Benzoquinone로 산화되었다가 계속하여 Maleic, 이산화탄소로 산화되는데, 식[13]의 산소발생 반응과 경쟁관계에 있으며 높은 산소 과전압에서 산소발생보다 우선적으로 반응한다(28).

$$C_6H_3N + 2H_2O \rightarrow C_6H_4O_2 + NH_4^+ + 4e^- \quad [28]$$

$$C_6H_4O_2 + 6H_2O \rightarrow C_4H_4O_4 + 12H^+ + 2CO_2 + 12e \quad [29]$$

$$C_4H_4O_4 + 4H_2O \rightarrow 12H_2O + 4CO_2 + 12e \quad [30]$$

그리고 음극에서 발생하는 수소에 의하여 수중의 유기물질이 환원되기도 하며 산화형 색소 등은 쉽게 환원되어 무색이 된다(29).

4) 전해응집반응

전해응집은 전기분해에 의한 직접적인 이온의 발생을 포함하며, 일반적으로 양극에 알루미늄, 철등의 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 중성화되며 응집 침전이 일어난다(30). 이에 따라 이들 전극은 전해반응 중에 산화되어 이온상태로 용출되며, 음극에서 물의 전해에 의해 생성되는 OH^-와 결합하여 응집제 역할은 할 수 있는 $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, 또는 $Al(OH)_3$를 생성함으로써 무기물 및 유기물 등의 오염물질을 응집, 침전시킨다(31).

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad [31]$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \quad [32]$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow \quad [32]$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad [33]$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow \quad [34]$$

전해응집을 이용한 부상처리는 전해응집 반응에 의해 생성된 플럭이 침전되지 않고 전기분해로 인하여 발생하는 O_2, H_2와 같은 가스와 결합하여 용액의 상부로 운반, 제거되는 것을 말한다. 음극으로부터 수소가 발생되고 양극재질로 철이나 알루미늄을 사용할 때, 양극의 산화로 생성된 Fe^{n+} 또는 Al^{3+}이온은 음극에서 생성된 OH^-이온과 반응하여 수산화물을 형성하고, 용액중의 오염물을 흡착하여 제거한다. 이때 발생한 슬러지는 다른 화학적 처리공정에 의해 발생된 슬러지에 비해 그 양이 매우 적다. 전해부상처리의 경우 유기물 제거와 탈색 등 다양한 산업폐수처리에 이용되고 있다(32)(33).

2.1.3 전해처리의 영향인자

1) 전기전도도

전류를 전도시킬 수 있는 고체나 액체의 물질들을 대략 두 가지 형태

로 나눌 수 있다. 첫째로는 금속을 통해 전류를 흐르게 하는 전도체(Metallic Conductor)인데, 금속의 화학적 성질은 변하지 않고 전류는 그 전도체 중에서 전자에 의하여 운반된다. 금속은 양이온(Cation)들, 즉 몇 개의 전자를 잃은 원자들의 단단한 격자(Lattice)로 되어 있으며 원자들로부터 비교적 가동적인 전자들이 제거된 계(System)라고 알려져 있다. 둘째로는 용액을 통해 전류를 흐르게 하는 전도체의 전해질은 전류를 운반하는데 전자에 의거하지 않고 이온으로써 운반되는 것이 금속을 통해 흐르는 전도체와 다르다. 이온들은 전자를 잃거나 또는 얻음으로써 각각 양(+) 전하 또는 음(-) 전하를 얻게된 원자나 원자들의 무리로 되어 있다. 이온이 전하의 운반체인 전해질로는 산, 염기, 염류를 물에 녹인 수용액이 일반적이지만 비수용매체 전해질, 용융염, 고체 전해질의 경우도 이온이 전하의 운반체로 행동한다. 한 전압이 가해지면 이들의 전하를 가진 물질의 입자들은 움직이게 되어 양이온은 전류의 방향으로, 음이온(Anion)은 이와 반대 방향으로 움직이며 용액에서 화학적 변화가 일어난다.

전해질은 용액 속에서 이온으로 해리하여 여기에 전기장을 걸면 이 이온이 전하를 운반하는 용액이다. 전기화학공정은 일반적으로 양극과 음극사이의 전기적 저항을 감소시키기 위한 높은 이온 전도도를 가진 전해액에서 이루어지는 것이 보통이다(34).

용액도 금속전도체와 같이 도체에 주는 전압과 통과하는 전류의 세기에 관계하고 있는 옴의 법칙에 따른다. 따라서 전기분해에 의한 폐수처리는 대부분 해수와 같이 전기전도도(Conductivity)가 높고 전기저항이 낮은 폐수에 적용한 연구가 많으며(35)(36), 하수와 같이 전해질이 부족한 폐수를 전기분해할 경우 해수와 혼합하여 처리하거나 염소를 첨가하여 폐수를 처리하였다(16)(37). Kotz *et al.*(1991)은 전기저항을 감소시키고 전기전도도를 높게 유지하기 위해 Sb, F, Cl 등을 첨가하여 폐수를

전기분해하였다(38). 전기전도도를 유발하는 물질로는 Chloride 외에 Nitrate, Sulfate 등이 있으며, Chiang *et al.*(1997)은 Nitrate나 Sulfate보다 Chloride가 유기물질 분해에 효과적인 것으로 보고하였다(39).

전압과 전류는 보통 Fig.2.3과 같은 관계가 있다. 전압이 낮은 동안은 거의 전류가 흐르지 않지만 어느 전압 이상이 되면 급속히 전류가 흐른다. 이 전압을 분해전압이라고 하며 초기에 흐르는 전류를 잔여전류라고 한다. 전류의 흐름에 따라 전압이 분해전압에 도달하면 전기분해가 일어나고 전리이온화가 시작된다.

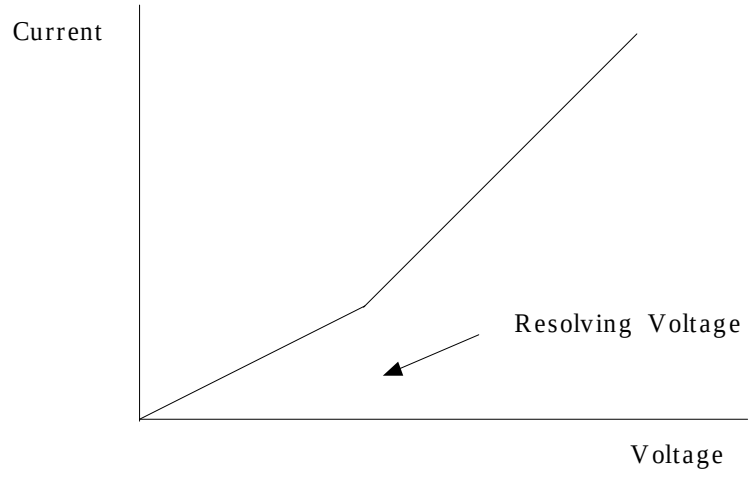


Fig.2.3 Voltage vesus current

2) 전극판의 특성

전기화학적 폐수처리는 전해응집반응과 전해산화반응로로 구분할 수 있으며 극판의 종류에 따라 그 성질이 결정된다. 알루미늄(Al), 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 또는 카드뮴(Cd) 등의 금속들을 양극으로

사용하면 금속이 수중으로 용해(Corrosion)되는 양극 반응(Anodic semi-reaction)이 일어난다. 이 금속이온은 용액중의 콜로이드 입자를 중화시키며 금속 수산화물을 형성, 오염물질을 흡착하고 동시에 발생하는 H_2, Cl_2 등의 기체와 더불어 상승되면서 고액분리가 일어나 오염물질을 제거한다. 따라서 알루미늄이나 철 등의 용해성 전극을 사용한 폐수처리는 용해되어 나온 알루미늄 이온이나 철 이온 등과 응집 반응하여 침전 또는 부상된다는 의미에서 전해응집 혹은 전해부상으로 구분한다. 전해응집은 플럭 형성으로 슬러지가 많이 발생하며 이 슬러지는 고액분리가 잘 되지 않고, 처리수에 극판의 용출농도가 높게 나타나 후속의 생물학적 처리에 장애를 초래한다(40). Tsai *et al.*(1997)은 철과 알루미늄을 양극으로 사용하여 유기물질을 제거시킨 실험 결과 고분자 유기물질은 응집이 일어나며, 저분자 유기물질은 VOC나 CO_2로 전환된다고 보고하였다(41). Groterud and Smoczynski(1986)는 납, 철, 알루미늄을 양극으로 사용하여 인을 제거한 결과 양호한 효과가 있다고 하였으나(42), 宮崎清 등(1993), 이상엽과 이형기(1998) 및 Lin and Wu(1996)는 인제거는 효과적이나 질소제거는 낮은 제거효율로 부적절한 것으로 보고하였다(43)- (45).

그리고 백금(Pt), 금(Au), 티타늄(Ti) 등의 금속을 양극으로 사용하였을 때 일반적으로 약간 용해되거나 전혀 용해되지 않는 것으로 알려져 있다. 또한 DSA(Dimensionally Stable Anode)는 이리듐(Ir), 루디늄(Ru) 및 파라듐(Pd) 등의 산화 금속을 코팅한 극판으로, 양극에서 발생하는 염소가스 등으로 인해 산화 부식되는 것을 막아준다. 이들 불용성 전극을 통해 수중에 전기에너지를 가하면 용액 중에 존재하는 이온 또는 분자 등의 오염물질을 전극계면에서 직·간접적으로 산화시키면서 정화한다. 이러한 과정을 전해응집과 구분하여 전해산화라 한다. 전극판의 가격이 비싸다는 단점 외에는 전해처리에 사용되는 불용성 전극판은 슬러지 발생량 및 질소 제거 등에서 많은 장점을 가진다.

3) 전류밀도

전해질 용액의 전기분해에 있어서 석출하는 원소 또는 원자단의 양은 이것에 통한 전기량(전류와 시간의 곱)에 비례하고 또 1g 당량의 원소 또는 원자단을 석출하는데 원자나 원자단의 종류에 관계없이 항상 일정하다는 페러데이법칙이 적용된다. 하지만 석출의 의미보다는 처리의 개념으로 전기량과는 의미가 다른 전류밀도를 사용한다. 전류밀도는 전극의 단위 면적당 전류의 크기로 정의하며 amp/cm^2, amp/dm^2 또는 $milliamp/cm^2$ 등으로 표시한다. 이때 가해준 전류는 전압과 비례하는 관계를 가진다. 즉 전극간격이 좁을수록 전압이 낮게 유지되고 동일 전압에서 전류밀도를 높게 할수록 처리효율이 증가하여 오염물질 처리에 대한 에너지 소모가 적다(46). 여러 연구자에 의한 전기분해 실험에서 전류밀도의 증가에 따라 차아염소산 등의 증가로 폐수내의 오염물질의 제거율이 증가한다고 보고하였다(46)(47).

4) 전극간격

전기분해에 의한 폐수처리의 영향인자로 또 한가지는 전극간극을 들 수 있다. 양극과 음극판의 간격이 좁을수록 가해지는 전기량이 많아 전해처리는 좋으나, 전류효율이 떨어져 전기소모량이 많아지는 단점이 있다. 전극간격을 크게 하면 전극 사이의 전력이 적어 유기물 및 무기물의 산화는 적게 나타나 높은 전압이 요구되고 전력손실도 증가한다. 따라서 전극간격을 좁게 유지하여 낮은 전압으로 적정처리가 가능하도록 해야한다. 이태영(1992)은 전극간격이 좁을수록 오염물질의 제거율이 높아지는 것은 HOCl 또는 OCl^- 의 생성속도가 커지는 때문이라고 하였다. 폐수처리에 있어서 전극간격은 폐수의 특성, 전극판의 수, 반응조의 크기 등을 고려하여 적정 간격을 유지해야 한다.

5) 과전압

전극을 통하여 무시할 수 없을 정도의 전류가 흐르는 경우에는 전극의 평형은 깨어진다. 방전중의 전지나 전해를 행하고 있을 때의 전극의 전위는 단극의 평형전위에서 반드시 변위되어 있다. 이 현상을 전기화학적 분극(Electrochemical polarization) 또는 단순히 분극이라 하고, 어긋남의 크기를 과전압이라고 한다. 전류밀도가 *i*일 때의 분극의 크기를 과전압, η이라고 하며 식[35]로 나타낸다.

$$\eta = |E - E^{e}| \qquad [35]$$

E는 실제 전위 *i*에서 전기화학반응이 일어나는 전위이고 Ee는 평형전위이다. 가장 기본적인 과전압은 농도 과전압, 활성화 과전압, 및 저항 과전압이다. 농도 과전압은 전류가 흐르면 전극 표면 근방의 반응물 농도가 변하고 이것을 보충하기 위해 과잉전압이 필요하다는 것에 기초를 두고, 활성화 과전압은 전극반응에 관여하는 물질이 전기 이중층을 가로지르며 전하이동반응을 일어나게 하기 위해 필요한 과전압이다. 전극표면의 산화물이나 피막에 의해 생기는 저항에 의한 전압강하부분을 저항 과전압이라고 한다. 수소이온과 수산화 이온이 방전할 때는 상당량의 과전압이 필요한데, 물분자의 구조상 수소이온과 수산화 이온이 직접 방전하기 어렵다. 따라서 과전압은 전기분해의 영향인자로 구분하지 않지만, 양자가 한 분자의 물로부터 다른 분자로 이동하기 위해 과전압이 필요하다.

2.2 세차장 폐수 처리

2.2.1 세차장 폐수 성상

세차장 폐수에는 세차 시 사용하는 세제와 왁스 그리고 차량정비 시 발생하는 윤활유와 부동액 등의 난분해성 오염물질이 다량 함유되어 있어 심각한 수질오염을 야기한다. 세차장 폐수에 함유된 계면활성제는 폐수처리과정에서 거품을 형성하여 산소의 유입을 차단하며 윤활유 등과 결합하여 유화 및 분산작용을 일으켜 플럭의 형성을 방해하고 탁도를 유발시킨다. Table 2.1은 세차장 폐수의 각 항목별 주요 오염물질 유발 원인 및 대책이다.

Table 2.1 The cause and countermeasure of the pollutants for each item

Items	Cause	Countermeasure
pH	폐수처리시 약품사용	약품사용량 조절
COD	부동액, 세제, 왁스, 유분	부동액 및 윤활유 따로 처분
SS	먼지, 토사, 검댕	스크린 및 침사지 설치
n-Hexane	윤활유, 왁스, 세제, 왁스	유수분리조 설치
ABS	세제	비이온계 세제 대체 세제를 소량 사용

Table 2.2는 국내 세차장 폐수의 성상을 나타내었다. 세차장 폐수의 수질과 수량은 계절 및 날씨, 차량의 상태, 세제 및 왁스 사용량 등 여러 가지 요인에 따라 변화가 크고, 자동세차시설과 수동세차시설 간의 차이도 크다. 대부분의 세차장 폐수는 합성세제의 사용으로 인하여 약알칼리성를 나타내고 있으며, 최근 생분해성이 좋은 LAS의 사용으로 ABS의

농도는 기준치 이하로 나타나고 있다.

Table 2.2 Characteristic of Car washing wastewater in Korea

Items	전국		전남		수원	
	환경부 1996		유강환 1996		김일환 2000	
pH	8.5	9.7	5.8	7.9	7.5	7.7
COD	140	210	50	656	33	162
SS	135	210	384	441	35	128
n-Hexane	12	35	12	24	8.0	56.0
ABS	2	5	1	3.5	2.3	7.5

2.2.2 세차장 폐수 처리방법

세차장 폐수 처리는 물리·화학적 처리가 대부분이다. 물리·화학적 처리방법에는 약품응집법, 가압부상법, 한외여과법, 오존산화법 등 여러 가지가 있으며 그 중 화학약품을 이용한 응집침전법이 가장 많이 사용되고 있다.

약품응집법은 무기응집제와 응집보조제을 사용하여 오염물질을 응집침전시켜 제거하는 방법으로 COD가 높은 경우 효과적이며 알루미늄과 철염은 pH 및 알칼리도에 영향을 많이 받는다. 오존산화법은 강력한 산화력으로 난분해성 유기물을 산화시키거나 생분해가 가능한 물질로 전화하는 방법이다. 한외여과법은 최근 분리막의 발전으로 폐수처리에 막분리가 많이 응용되고 있으나 막의 수명과 설치비가 고가인 점 등이 경제성을 악화시키는 요소가 되어 부적합하다.

2.2.3 세차장 폐수 배출허용 기준

Table 2.3은 세장장 폐수의 오염물질 배출허용기준으로 청정지역, 가 지역, 나 지역의 세 지역으로 구분하여 pH, COD, SS, n-Hexane 추출물질, ABS의 배출허용기준을 나타내었다(48).

Table 2.3 Critical effluent standards of Car washing wastewater in Korea

Items	배출허용기준		
	청정지역	"가"지역	"나"지역
pH	5.8 8..6	5.8 8..6	5.8 8..6
COD(mg/L)	50	90	130
SS(mg/L)	40	80	120
n-Hexane(mg/L)	1	5	5
ABS(mg/L)	3	5	5

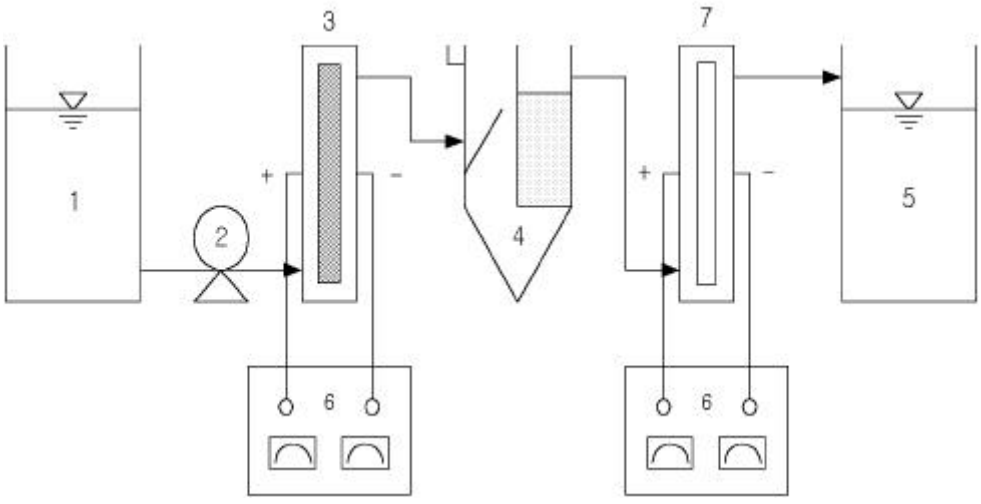
Ⅲ 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

Fig.3.1은 전해응집장치와 전해산화장치를 결합한 2단전해처리장치를 나타낸 것이다. 전해처리장치의 극판재질은 염소가스 발생 및 극판의 전자방출로 인한 전극판의 부식방지를 위해 양극판은 티타늄(Ti)에 이산화이리듐(IrO_2)을 코팅한 불용성 전극을 사용하였고, 음극판은 H-C Metal계의 스테인레스강을 사용하였다. 전극판의 크기는 두께 0.2mm, 가로 세로 각각 200mm, 95mm이다.

전해응집장치는 내부면적이 260mm×130mm이고, 전극간격은 25mm로 고정시켜 전체 용적이 0.85L로 하였고, 활성탄과 알루미늄을 비율 1:1로 혼합하여 만든 메디아를 충전시켜 사용하였다. 전해응집법은 처리 후 슬러지가 부상하는 경우가 있어 부상분리조를 설치하였다. 전해산화장치는 내부면적이 200mm,×90mm이고, 전극간격은 김인수(1994)가 보고한 최적산화 간격인 6mm로 고정하여 실험하였다(49).

세차장 폐수의 유입은 Peristaltic Flow Pump를 사용하여 상향류로 전극판 사이를 통과하도록 하였으며, 반응시간별로 유량을 조절하였다. 전원공급은 최대 전압이 250V, 전류가 100Amper의 맥류가 전혀 없는 트랜지스트 평활회로를 사용한 D.C. Power Supply를 사용하여 전류밀도를 조절하였다.



1. Inlet Reservoir
2. Feed Pump
3. Packed Bi-Polar Electrolytic Reactor
4. Floating Separate Tank
5. Outlet Reservior
6. D.C. Power Supply
7. Electrolytic Oxidation Reactor

Fig.3.1 Schematic diagram of two steps electrolytic system

3.2 실험방법

본 실험에서는 처리공정의 효율을 평가하기 위한 척도로서 여러 가지 인자를 고려할 수 있으나, 국내 세차장 폐수의 방류수 기준이 되는 COD_{Mn}, n-Hexane, Anionic Surfactants를 기준으로 하였다.

또한 전해응집의 경제성과 처리효율을 평가하기 위해 전해응집실험과 병행하여 황산알루미늄를 이용한 약품응집 실험을 수행하였다. 각 실험에서 세차장 폐수의 최적 전해처리조건을 고찰하기 위해 회분식 실험과 연속식 실험을 실시하였으며, 반응시간, 전기전도도, 전류밀도 등의 운전인자를 변화시킴에 따른 시료의 COD_{Mn}, n-Hexane, Anionic Surfactants, TOC, pH, Temperature, Zeta Potential, Conductivity 등의 변화를 측정하였다.

염소이온 첨가에 따른 유기물질, 유분, 계면활성제의 제거 특성을 조사하기 위해 세차장 폐수에 염화이온을 100 500mg/L까지 변화시켜 가며 처리수의 전기전도도 변화를 측정하였다. 반응시간은 유입펌프를 이용하여 0.05 0.3L/min의 범위에서 변화를 시켰으며, 전류밀도는 D.C. Power Supply를 이용하여 0.13 4.15A/dm^2의 범위에서 실험을 수행하였다.

3.3 시료

본 실험에 사용된 폐수는 부산에 위치한 S여객의 세차장 폐수를 채수하여 4℃로 냉장 보관하였으며, 실험의 균일성을 확보하기 위해 시료의 고형물을 제거한 후 사용하였다. 실험조건에 따라서 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate)를 넣어 음이온 계면활성제 농도를 조절하였고, 시약급 NaCl를 넣어 전기전도도를 조절하여 사용하였다. 실험에 사용된 유입수의 성상은 Table 3.1과 같다.

Table 3.1 Characteristics of Car washing wastewater

Analysis Items	Unit	Range	Average
COD_{Mn}	mg/L	120 300	180
n-Hexane	mg/L	5 10	5.4
Anionic Surfactants	mg/L	5 10	7.5
SS	mg/L	30 150	72
pH		6.5 8.5	7.8
Conductivity	μ℧/cm	350 680	580
Zeta potential	mV	-10 -24	15
Temperature	℃	21 25	22

3.4 분석방법

실험에 필요한 분석항목은 COD_{Mn}, n-Hexane, Anionic Surfactants, SS, pH, Conductivity, Zeta potential, Temperature 등이며, 본 실험의 분석방법은 수질오염공정시험법과 Standard Method에 의하여 실시하였다. 실험에 필요한 분석항목과 분석장치 및 방법은 Table 3.2와 같다.

Table 3.2 Analytical methods and instruments

Analysis Items	Instruments	Methods
TOC	SHIMADZU TOC-5000A	-
COD_{Mn}	-	Titrimetric (Closed reflux)
n-Hexane	HORIBA OCMA-300	-
Anionic Surfactants	-	Methylene Blue
SS	-	Fitering (GF/C filter, Whatman)
pH, Temperature	HORIBA DM-21	pH Electrode
Conductivity	LC-84	-
Zeta potential	Zeta-Meter 3.0+	-

IV 결과 및 고찰

4.1 전류와 전압곡선

전극간격 6mm의 회분식 전해산화장치에서 온도 25℃, 염소이온을 첨가하여 전기전도도 1500μ℧/cm에서 세차장 폐수를 정전류전해를 할 때 시간의 경과에 따른 전압의 변화를 측정하여 Fig.4.1에 나타내었다. Fig.4.1에서 일정한 전류를 흘리는데 필요한 전극전압은 시간의 경과에 따라 점차 감소하여 약20분이 경과하면 안정이 된다. 이는 세차장 폐수에 첨가한 염소이온의 영향으로 전해산화되는 과정에서 전극자체의 온도상승과 각종 전해생성물질에 의한 전해질의 전기전도도가 증가하기 때문이다.

Fig.4.2는 같은 전해조건에서 시간의 경과에 따른 전압과 전류밀도의 상호관계를 나타내었다. 전류밀도와 전압은 전극간격에 따라 1차 함수의 관계로 전류밀도는 전압에 비례하고, 전극간격이 좁을수록 기울기는 급하게 나타난다(46).

Fig.4.3은 전극간격이 6mm인 전해산화공정에 염화이온을 첨가하여 그 농도를 100 500mg/L까지 변화를 시켜 전압과 전류의 관계를 나타내었다. 염소이온 농도가 높을수록 직선의 기울기가 낮게 나타났으며, 이는 염분농도가 높을수록 전력소모가 적은 것을 알 수 있다. Costaz 등은 염분농도에 따른 전기분해 반응조의 전압변화를 연구한 결과 염소이온의 농도가 높을수록 전류밀도에 대한 전압이 높아졌으며, 이는 전해액의 전기저항이 커지기 때문에 전압이 높아진다고 밝혔다.

Fig.4.4는 전해응집공정에 염화이온을 첨가하여 그 농도를 100 500mg/L까지 변화를 시켜 전압과 전류의 관계를 나타내었다. 이때 전극

간격은 25mm이며 활성탄과 알루미늄을 혼합하여 만든 충전복극메디아를 사용하였다. 전해산화공정과 같이 염소이온 농도가 높을수록 전기전도도의 증가로 인해 필요전력에 소요되는 전압치가 낮게 나타났고 이에 따라 단위전극면적에 흐르는 전류의 양(전류밀도)이 증가하였기 때문에 전해처리의 효율이 증가한다.

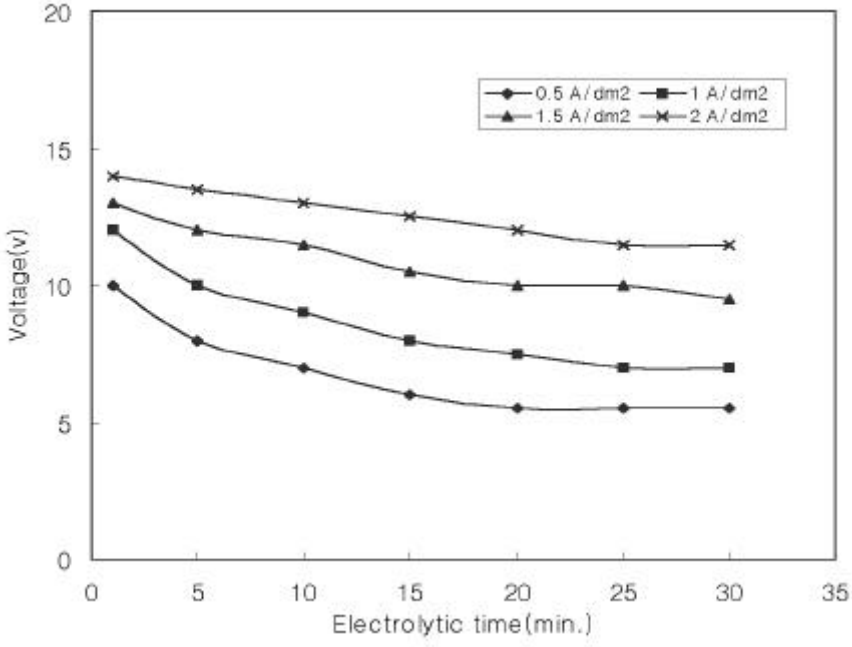


Fig.4.1 Voltage versus electrolytic time at various current density with 6mm of electrode clearance

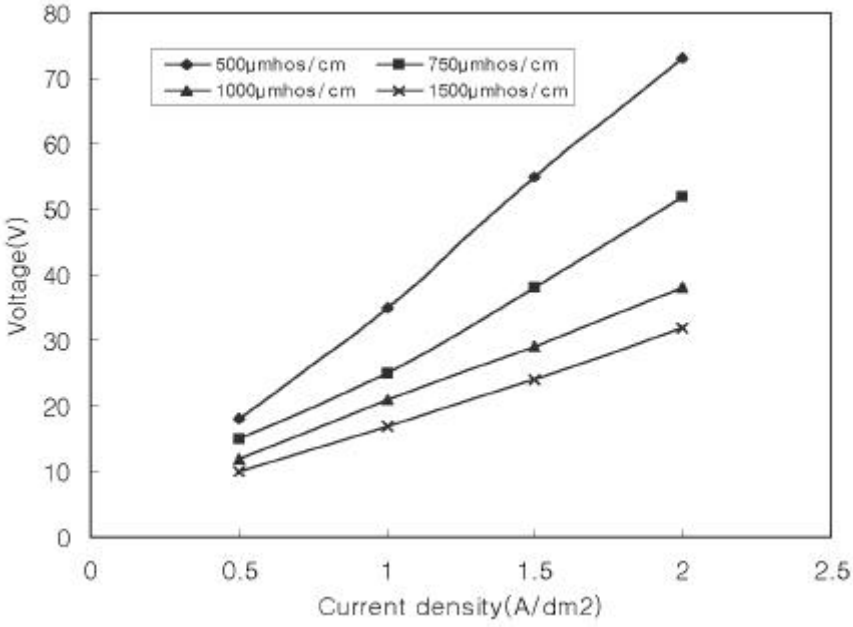


Fig.4.2 Voltage versus current density at various conductivities with 6mm cell clearance at 25℃

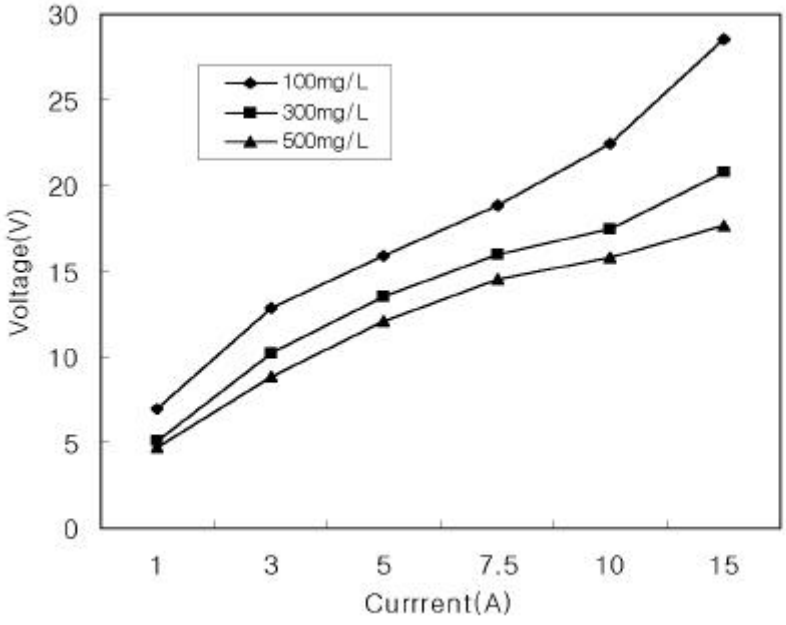


Fig.4.3 Current versus voltage with variation of choride concentration at electro-oxidation process

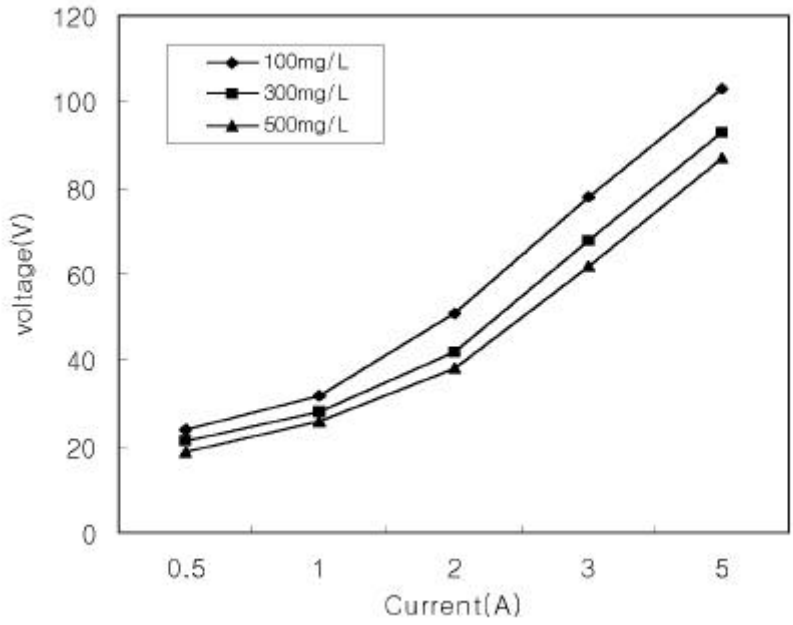


Fig.4.4 Current versus voltage with variation of choride concentration at electro-coagulation process

4.2 회분식 실험

4.2.1 전류밀도의 영향

2단전해처리공정의 유기물 제거 성능을 조사할 목적으로 COD_{Mn} 농도 200mg/L, 전기전도도 750㎲/cm, 유량 0.2L/min의 운전조건에서 전류밀도를 0.5 2.5A/dm^2까지 변화시켜 실험하였다. Fig.4.5, Fig.4.6은 전해응집, 전해산화 공정에서 전류밀도 변화에 따른 유기물 제거율 변화를 나타내었다.

그림에서 전류밀도에 따른 COD_{Mn}의 제거율은 전류밀도가 높을수록 증가하였으며 전류밀도 2.0A/dm^2 의 경우 전극반응시간 4분 이내에 처리효율의 증가가 감소되어 8분까지 서서히 증가하였고 그 최대치는 60% 정도의 제거율을 나타내었다. 이 결과는 길대수(1999) 등이 고농도 유기물질을 전기분해한 실험과 Naumczyk(1996) 등이 섬유폐수를 전기분해한 실험에서 전류밀도의 증가에 따라 염소와 하이포아염소산의 증가로 COD_{Mn}의 제거율이 증가하였다고 보고한 문헌과 일치하였다(15)(50). 유기물질제거에 대한 적정 운전조건은 전류밀도가 2.0A/dm^2로 나타났으며, 이때 유기물 제거율은 전해응집, 전해산화 각각 58%, 65%였다.

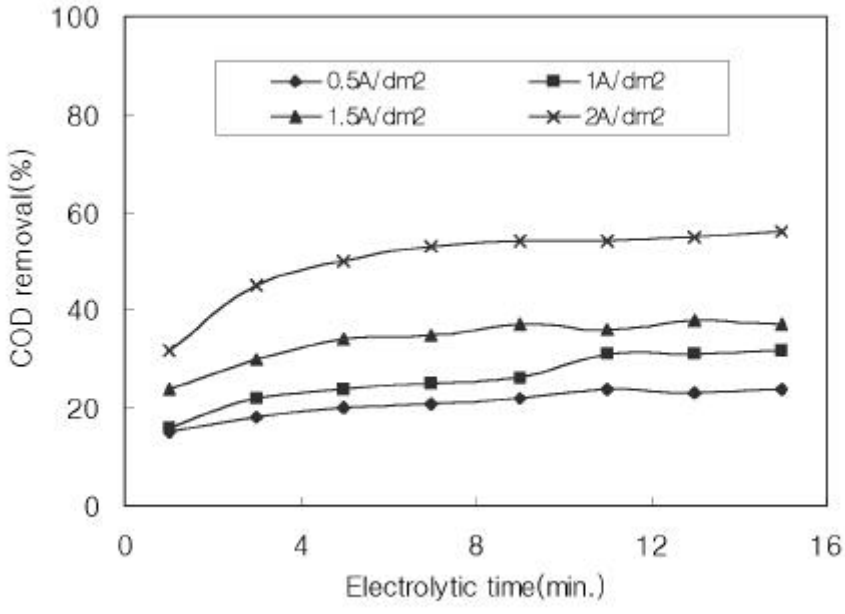


Fig.4.5 COD_{Mn} removal according to the current density at electro-coagulation process(reactor condition : conductivity 750㎲/cm, flow rate 0.2L/min and COD_{Mn} conc. 200mg/L)

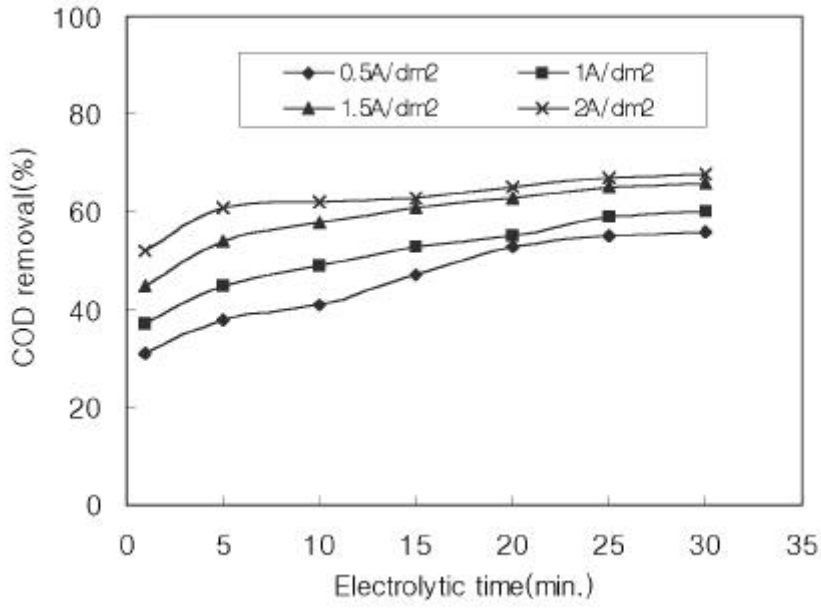


Fig.4.6 COD_{Mn} removal according to the current density at electro-oxidation process(reactor condition : clearance 6mm, conductivity 750㎲/cm, flow rate 0.2L/min and COD_{Mn} conc. 200mg/L)

4.2.2 전기전도도의 영향

전해처리특성에 영향을 미치는 인자는 전류밀도, 체류시간, 전극간격 등의 운전조건과 전기전도도도 중요한 인자로 작용한다. 전해질이 없는 폐수는 전해처리의 효과를 기대하기 어렵기 때문에 Mendia(1982)와 김인수(1992)는 폐수에 해수를 첨가하여 전기분해 실험을 하였다(16)(51). Fig.4.7, Fig.4.8은 전기전도도 변화에 따른 COD_{Mn}의 제거율을 나타내었다. COD_{Mn} 농도 200mg/L, 전류밀도 2.0A/dm^2, 유량 0.2L/min의 운전조건에서 염소이온농도를 100 500mg/L까지 변화시켜 실험하였다. 전해응집의 경우 반응시간이 5분 경과한 후, 전기전도도 750㎲/cm이상에서 50%이상의 제거율을 나타내었고, 전해산화의 경우 반응시간 15분이 경과한 후 전해응집과 마찬가지로 전기전도도 750㎲/cm이상에서 50%이상의 제거율을 얻을 수 있었다. 실험결과 염화이온 첨가량이 증가할수록 COD_{Mn} 제거율은 증가하였다. Chiang et al.(1997)과 길대수(1999) 등이 폐수에 염화이온을 첨가시킨 실험에서 염화이온의 첨가량이 증가할수록 유기물질의 제거율이 증가한다고 보고하였으며, 이는 수중의 염화이온이 전해처리에 의해 차아염소산 등의 농도가 증가하여 간접산화에 의해 유기물의 제거를 증가시키고 또한 전기전도도의 증가에 따른 전해처리효율이 향상된 결과로 판단된다.

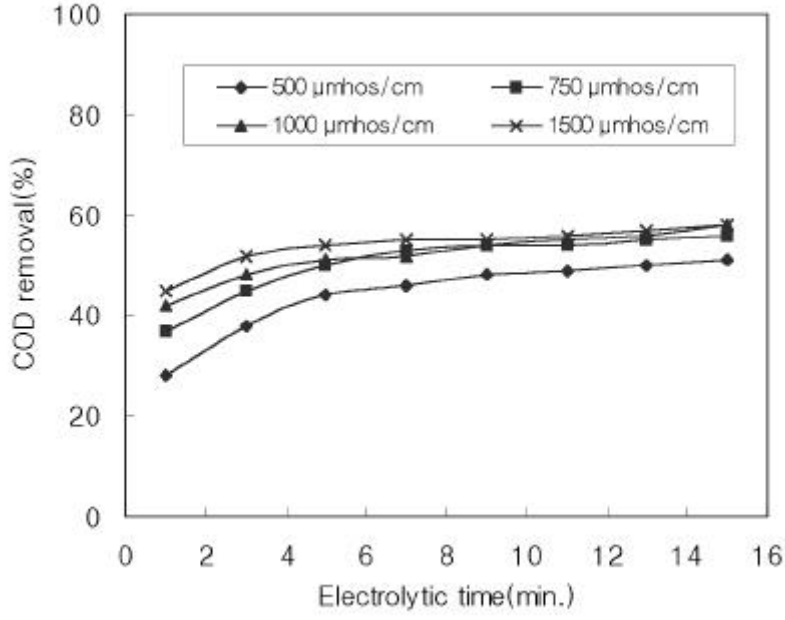


Fig.4.7 COD_{Mn} removal according to the conductivity at electro-coagulation process(reactor condition : current density 2.0A/dm^2, flow rate 0.2L/min and COD_{Mn} conc. 200mg/L)

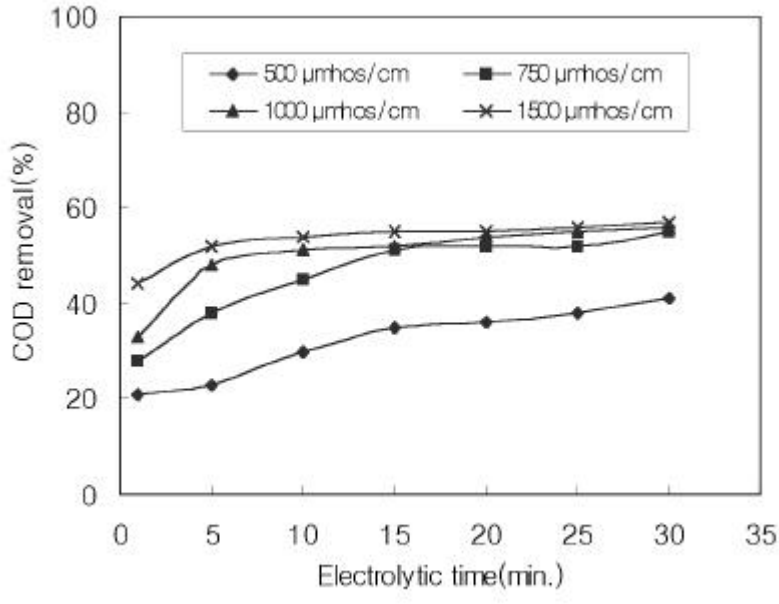


Fig.4.8 COD_{Mn} removal according to the conductivity at electro-oxidation process(reactor condition : clearance 6mm, current density 2.0A/dm^2, flow rate 0.2L/min and COD_{Mn} conc. 200mg/L)

4.2.3 전극간격의 영향

전극간격이 전기분해에 미치는 영향을 파악하고 최적 전극간격을 설정하기 위해 전극간격을 4 10mm까지 변화를 주어 실험을 하였다. COD_{Mn} 농도 200mg/L, 전류밀도 2.0A/dm^2, 유량 0.2L/min, 전기전도도 750㎲/cm의 운전조건에서 전극간격 변화에 따른 COD_{Mn}의 제거율 변화를 Fig4.9에 나타내었다. 전극간격을 크게 하면 전극판 사이의 전기저항이 적어 유기물 및 무기물의 산화가 적게 나타나 높은 전압이 요구되고 처리효율도 감소하기 때문에, 전극간격을 되도록 좁게 유지하여 낮은 전압으로 적정처리가 가능하도록 해야한다. 따라서 전기분해에 있어서 전극간격이 좁을수록 유리하다. 그러나 전극간격이 너무 좁아지면 이 물질에 의한 쇼트가 발생할 수 있고, 전극과 반응하는 시간이 짧아져 효율이 떨어지므로 처리효율과 경제성을 고려하여 적정 전극간격을 선정해야 한다. 실험결과는 그림에서와 같이 전극간격 6mm의 경우가 4mm의 경우보다 더욱 효과적인 것으로 나타나 김(1992) 등의 연구결과와 일치함을 보여 주었다(51). 따라서 주어진 전해조건에서 최적전극간격은 6mm로 하되 전기전도도가 아주 높은 경우와 반대로 낮은 경우에는 전극간격을 적정하게 조절해 주는 것을 간과해서는 안된다.

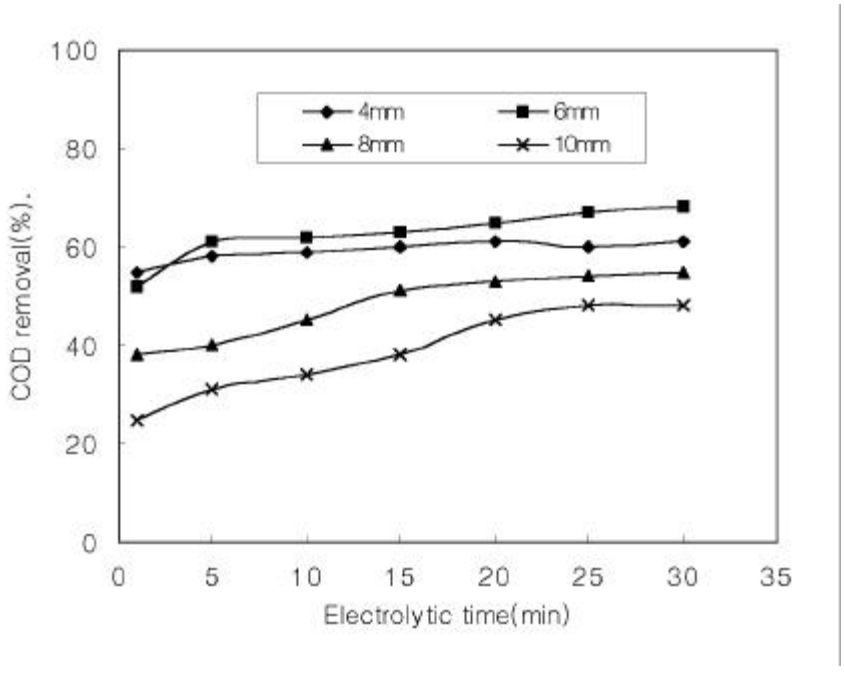


Fig.4.9 COD_{Mn} removal according to the clearance at electro-oxidation process(reactor condition : conductivity 750㎲/cm, current density 2.0A/dm^2, flow rate 0.2L/min and COD_{Mn} conc. 200mg/L)

4.2.4 pH의 변화

전류밀도의 변화에 따른 pH의 변화를 관찰하기 위해 전기전도도 750 μ℧/cm, 유량을 0.2L/min의 운전조건에서 전류밀도를 0.5 2.5 A/dm^2 까지 변화시켜 실험하였다. Fig.4.10은 전류밀도에 증가에 따른 pH의 변화를 나타내었다. pH의 변화는 전해반응의 생성물과 깊은 관계가 있으며, 전해응집의 경우 전류밀도가 증가함에 따라 pH는 7에서 5로 감소하였고, 전해산화의 경우 pH는 9에서 7로 감소하였다. 전해응집의 경우 전해처리가 진행됨에 따라 양극에서는 H^+ 이온이 음극에서는 OH^- 이온이 발생하는데, 음극에서 발생된 OH^- 이온은 메디아에서 용출된 알루미늄 이온과 결합하여 수산화물을 형성하며, 유기물질과 염소이온의 전기분해로 생성된 H^+ 이온에 의해 pH가 감소한 것으로 판단된다. 전해산화의 경우는 전류밀도가 증가함에 따라 유기물질의 산화에 의해 생성된 차아염소산의 농도가 증가하고 잔류 OH^- 이온의 농도가 낮아지며, 또 이산화탄소의 발생으로 pH가 완충작용을 한 것으로 판단된다.

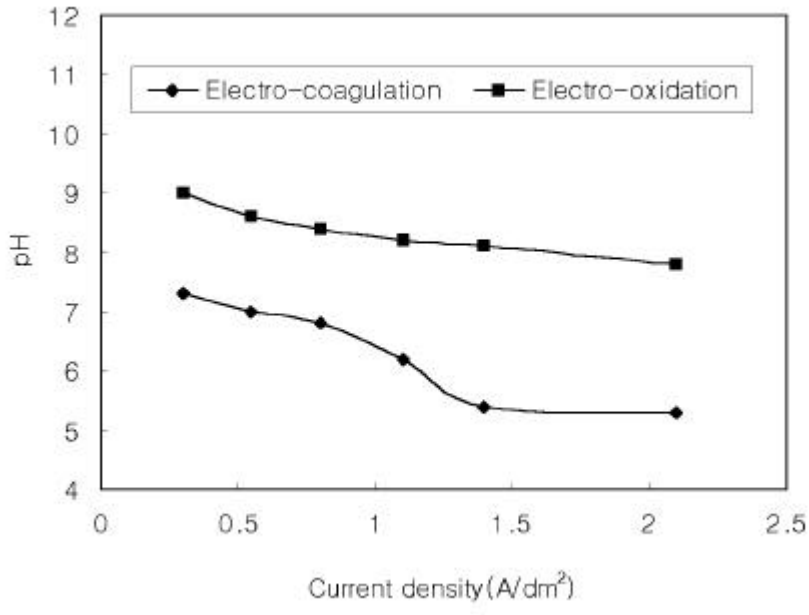


Fig.4.10 Variation of pH according to the current density with conductivity 750㎲/cm and flow rate 0.2L/min

4.3 연속식 실험

4.3.1 체류시간의 영향

본 실험은 회분식 실험의 결과 전류밀도 2.0A/dm^2, 전기전도도 750㎛℧/cm, 전극간격은 전해응집, 전해산화 각각 25mm, 6mm로 하여 체류시간 변화에 따른 COD_{Mn}, n-Hexane, Anion Surfactant 제거율 변화를 Fig.4.11, Fig.4.12에 나타내었다. 실험결과 반응조 내 체류시간이 증가할수록 처리효율도 증가하였으며, 유량 0.15L/min 이상에서는 처리효율의 감소가 커졌다. 이 것은 전해반응조의 성능곡선으로 일정한도 이상 유량이 증가하여 유속이 빨라지면 전해처리효과가 급격히 감소되어 유출수의 수질이 저하되는 적정포인트를 정상운전범위로 설정할 수 있다. 음이온 계면활성제의 제거는 유기물질 및 n-Hexane에 비해 처리효율이 낮지만 세차장 폐수에 함유된 계면활성제의 양이 적고, 반응시간을 늘여주면 적정처리가 가능하다. 유기물질 및 n-Heane의 제거는 전류의 증가로 처리효율을 크게 증가시키지 못하고 다만 처리 속도를 빠르게 할 수 있어 전류밀도 증가에 의한 직접산화보다 차아염소산의 생성에 따른 간접산화의 영향이 더 크다고 판단된다.

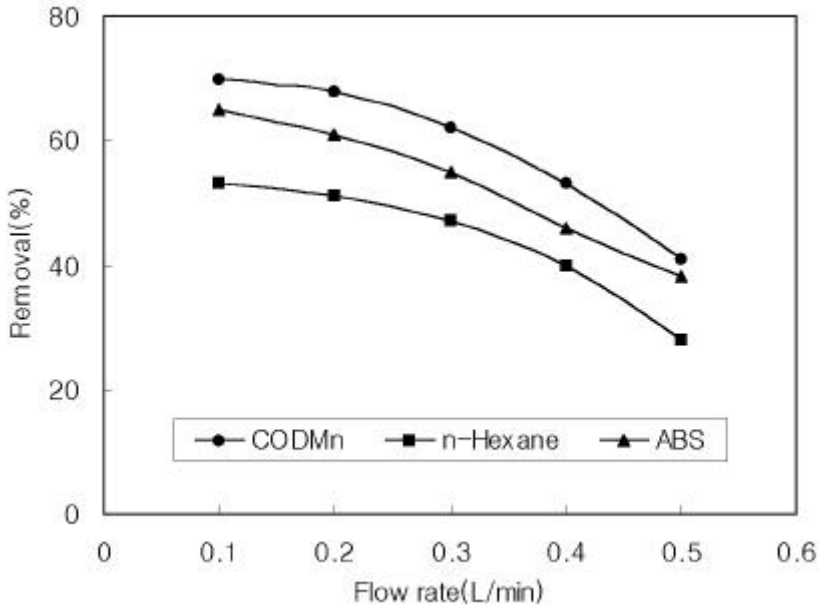


Fig.4.11 COD_{Mn}, n-Hexane and Anion Surfactant removal according to the flow rate at electro-coagulation(running condition : CODMn 200mg/L, n-Hexane 5.4mg/L, Anion Surfactant 7.2mg/L)

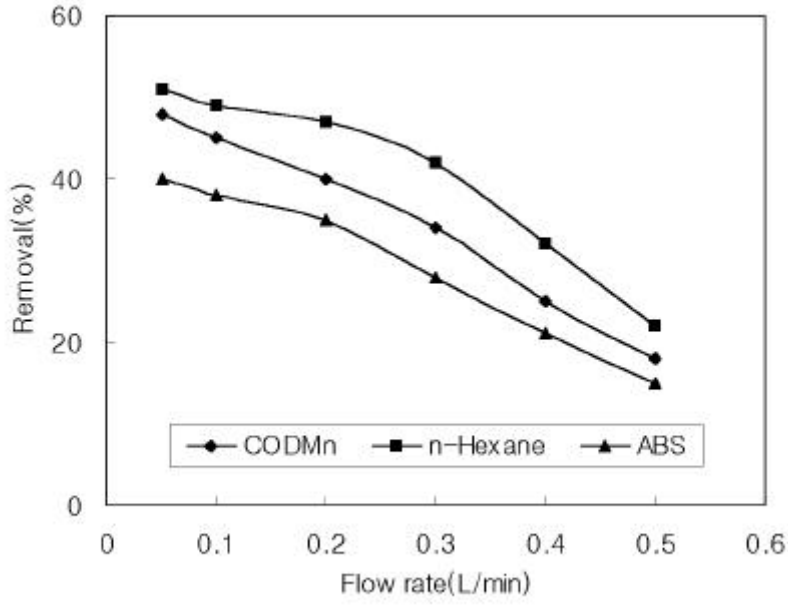


Fig 4.12 COD_{Mn}, n-Hexane and Anion Surfactant removal according to the flow rate at electro-oxidation(running condition : CODMn 200mg/L, n-Hexane 5.4mg/L, Anion Surfactant 7.2mg/L)

4.4 처리효율비교

본 연구에서는 기존의 약품응집처리법과 2단전해처리공정의 처리효율을 비교하였다. 무기응집제로는 황산알루미늄을 사용하였으며, 응집보조제로는 가성소다, 고분자응집제는 음이온계 폴리머를 사용하였다. 최적응집조건을 모색하기 위해 Jar-test를 실시하여 약품주입량을 산정하였으며 실험결과는 Table 4.1에 나타내었다.

Table 4.1 Comparison of characteristics by each treatment method

공정 / 항목	2단전해처리법	약품응집법
처리효율	COD_{Mn} : 90% n-Hexane : 82% ABS : 92%	COD_{Mn} : 68% n-Hexane : 47% ABS : 45%
운전조건	Current density : 2.0A/dm^2 Conductivity : 750㎲/cm Flow rate : 0.15L/min	$Al_2(SO_4)_3$: 200mg/L NaOH : 120mg/L Polymer : 12mg/L
처리비용	15kWh/m^3 × 50원 = 750원/m^3	약품비용 + 슬러지 처리비용 + 전기사용량 = 850원/m^3

Ⅴ 결론

세차장 폐수에 전해산화 및 전해응집 공정을 직렬로 연결한 2단전해처리공정에서 전류밀도, 체류시간, 전기전도도 등의 운전조건을 변화시켜 실험한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 세차장 폐수의 2단전해처리공정에서 주요 운전인자는 전류밀도, 반응시간, 전기전도도 그리고 전극간격으로 나타났으며, 운전인자 중에서 전류밀도의 영향이 가장 큰 것으로 나타났다.

2. 최적운전조건은 전류밀도가 전해응집, 전해산화 각각 2.0 A/dm^2, 2.5 A/dm^2, 유량이 0.15 L/min 그리고 전기전도도가 750 μ℧/cm이었다.

3. 유기물질, 유분 및 계면활성제에 대한 전류효율는 각각 67.5 mg_{COD}/A・min, 2.7 $mg_{n\text{-}Hexane}$/A・min, 2.3 mg_{ABS}/A・min이었다.

4. 전해처리와 기존의 약품응집처리의 경제성 및 처리효율을 비교할 때 전해처리가 우수한 것으로 나타났다.

VI 참고문헌

1. 환경부, 환경통계연감, 122, 1998
2. 堀口, 합성계면활성제, 삼공출판사, 43-65, 1975
3. 신현곤, 합성세제가 활성슬러지 처리에 미치는 영향에 관한 연구, 서울대학교 토목공학과 석사학위논문, 17-19, 1985
4. 황동진, 김영배, 유명진, 김동민, 합성세제가 회전원판법 하수처리에 미치는 영향에 관한 연구, Korea Society of Water Quality, 1(2), 15-19, 1987
5. 김억조, BEF 공정에 의한 선박용수 재이용 시스템, 한국해양대학교 해사공학과 석사학위논문, 22-23, 1998
6. 김영배, 이서래, 음이온계 합성세제의 미생물분해, Korea Journal of Applied Microbiology Bioengineering, 4(3), 117-121, 1976
7. 유강환, 세차 폐수의 무방류 시스템 개발에 관한 연구, 조선대학교 환경공학과 석사학위논문, 1997
8. 김일환, 자동차 정비공장 및 세차장에서 발생되는 폐수처리, 아주대학교 환경공학과 석사학위논문, 2000
9. 신명옥, 계면활성제를 함유한 폐수의 효율적인 처리방법에 관한 연구, 서울대학교 보건학과 석사학위논문, 1997
10. 홍주헌, 오존을 이용한 세차장폐수 처리에 관한 연구, 동국대학교 화학공학과 석사학위논문, 1998
11. Comeau. Y., Hall. K. J. and Hancock. R. E. W., "Biochemical model for enhanced biological phosphorous removal." Water Research, 30(12), 1511-1521, 1986
12. Benefield, L.D., Judkins J.F. & Weand, B. L., Process Chemistry for Water and Waste water Treatment, Prentice-Hall Inc., 212, 1982

13. Gillmore, F. W., Woytowich, D. L., Dalrymple, C. W. and Britton, M.G., "Electrocoagulation(CURE)", Treatment of ship Bilgewater for the U.S. Coast Guard in Alaska, Marine Technology Society Journal, 27(1), 62-66, 1993

14. Chiang Li-Choung, Chang Juu-En and Wen Ten-Chin, Indirect Oxidation Effect in Electrochemical Oxidation Treatment of Landfill Leachate, Water Research, 29(2), 671-678, 1995

15. Naumczyk J., Szpyrkowicz L. and Zilio-Grandi., Electrochemical Treatment of Textile Wastewater, Water Science & Technology, 34(11), 17-24, 1996

16. Mendia L., Electrochemical Processes for Wastewater Treatment, Water Science & Technology, 14, 331-344, 1982

17. **草壁克己, 諸岡成治, 加藤岡夫, 3次元電極の水處理への應用, 水處理技術**, 22(11), 993-1003, 1981

18. **장향동, 전기화학 이론과 그 응용, 동명사**, 522-523, 1995

19. Baker R. J., Barg R. H., Carroll L. J., Faver H. A. et al., Wastewater Chlorination Principles and Practices, American Water Works Association, 11-19, 1973

20. Israilides C. J., Vlyssides A. G., Mourafeti V. N. and Karouni G., Oil Wastewater Treatment with the Use of an Electrolysis System, Bioresource Technology, 61, 163-170, 1997

21. Hammer L. and Wranglen G., Cathodic and Anodic Efficiency Losses in Chlorate Electrolysis, Electrochemica Acta, 9, 1-19, 1964

22. Czarmetzki L. R., Janssem L. J. J., Formation of Hydrochlorite, Chlorate and Oxygen during NaCl Electrolysis from Alkaline Solution at an RuO_2/TiO_2 Anode, Journal of Applied

Electrochemistry, 22, 315-324, 1992

23. Krstajic N.,Nakic V. and Spasojevic M., Hyphochlorite Production, I. A Model of the Cathodic Reactions, Journal of Applied Electrochemistry, 17, 77-81, 1987

24. **日本工業用水協, 수처리실험법, コロナ社**, 163-166, 1988

25. Bringmann J., Ebert K., Galla U. and Schmider H., Electro-chemical Mediators for Total Oxidation of Chlorated Hydrocarbons : Formation Kinetics of Ag(Ⅱ), Co(Ⅲ) and Ce(Ⅳ), Journal of Applied Electro-chemical, 25, 846-851, 1995

26. Adre Savall, Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluent, Chimia, 49, 23-27, 1995

27. Vlyssides A. G., Israilides C. J., Loizidou M., Karvouni G and Mourafeti V., Electrochemical Treatment of Vinasses from Beet Molasses, Water Science & Technology, 36(2-3), 271-279, 1997

28. Kirk D. W., Sharifian H., Foulkers F. R., Anodic Oxidation of Aniline for Wastewater Treatment, Journal of Applied Electro-chemistry, 15, 285-292, 1985

29. **이태영, 고염분 함유폐수의 무격막 전해처리, 동아대학교 환경공학과 박사학위논문**, 1992

30. Cenkin. V. E. and Belevtsev. A. N., Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater, Effluent and Water Treatment Journal, July, 243-247, 1985

31. **김동연, 김수생, 폐수처리, 녹원출판사**, 111, **서울**, 1988

32. Rajeshwar. K., Ibanez. J. G., Swain. G. M., Reviews of Electrochemistry : Electrochemical and the Environment, Journal of Applied Electrochemistry, 24, 1077-1091, 1994

33. Barrett. F., The Electroflotation of Organic Wastes, Chemistry and Industry, 16, October, 880-882, 1976

34. Murphy Oliver J., Hitchens Duncan G., Lamine Kada and Verostko Charles E., Direct Electrochemical Oxidation of Organics for Wastewater Treatment, Water Research, 26(4), 443-451, 1992

35. **和田英男, 北村孝雄, 加藤俊作, 大屋敷覺, 高鹽分有機廢水の電解處理, 用水と廢水**, 30(11), 1064-1069, 1988

36. Lin S. H. and Wu C. L., Electrochemical Nitrate and Ammonia Removal from Aqueous Solution, Journal of Environment Science and Health, A30(7), 1445-1456, 1995

37. Dellamonica M., Agostiano A. and Ceglie A., An Electrochemical Sewage Treatment Process, Journal of Applied Electrochemistry, 10, 527-533, 1980

38. Kotz R., Stucki S., Carcer B., Electrochemical Wastewater Treatment Using High Overvoltage Anodes. Part I : Physical and Electrochemical Properties of SnO_2 Anodes, Journal of Applied Electrochemistry, 21, 14-20, 1991

39. Chiang Li-Choung, Chang Juu-En and Tseng Shu-Chuan, Electrochemical Oxidation Pretreatment of Refractory Pollutants, Water Science & Technology, 36(23), 123-130, 1997

40. **이병인, 황순홍, 이동훈, 김동민, 전해처리에 의한 매립지 침출수의 전처리에 관한 연구, 한국환경학회** 3(4), 417-425, 1994

41. Tsai C. T., Lin S. T., Shue Y. C. and Su P. L., Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills, Water Research, 31(12), 3073-3081, 1997

42. Groterud O. and Smoczynski L., Phosphorous Removal from

Water by Means of Electrolysis, Water Research, 20(3), 667-669, 1986

43. **官崎 淸, 吉村 廣, 山本 淳, 近藤 基一, 電氣分解お利用した燐の高度處理, 資源環境對策**, 29(11), 1044-1056, 1993

44. **이상엽, 이형기, 전기응집공정을 이용한 침출수 처리효율에 관한 연구, 현대건설기술연구소, 기술논문요약집**, 5, 277-283, 1998

45. Lin S. H. and Wu C. L., Electrochemical Removal Nitrate and Ammonia for Aquaculture, Water Research, 30(3), 715-721, 1996

46. Andrzej Biwyk, Electrocoagulation of Biologically Treated Sewage, 35th Industrial Waste Conference Proceeding, 541-549

47 Lidia Szpyrkowicz, Jereni Naumczyk and Franceso Zilio-Grand, Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater Using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir Elcetrodes, Water Research, 29(29), 517-527, 1995

48. **환경부, 수질관리 시행규칙**, 1998

49. **김인수, 불용성 전극에 의한 선박오폐수의 전해처리, 동아대학교 환경공학과 박사학위논문**, 34-44, 1994

50. **길대수, 이병헌, 이제근 전기분해에 의한 고농도 유기물질 제거 특성, 대한환경공학회지**, 22(2), 251-264, 1999

51. **박승조, 김인수, 전기화학적방법에 의한 에멀젼유분의 제거, 대한환경공학회지**, 14(4), 1992

세차장 폐수의 2단 전해처리

석사과정 토목환경공학과 박 성 진
지도교수 김 인 수

최근 자동차 수의 급격한 증가와 더불어 운수장비수선 및 세차시설에서 배출되는 폐수의 양도 크게 증가하였다. 현재 전국 13,800여 업소에서 하루 5 6만여 톤의 폐수가 발생되고 있으며, 업소의 대부분은 폐수 발생량 50톤/일 미만의 5종 사업장이다. 세차장 폐수는 자동차, 건설기계, 열차, 항공기 등 운송장비를 수선·세차 및 세척하는 공정에서 발생되는 폐수를 말한다. 세차장 폐수는 독성이 강해 수중 용존산소 부족을 유발하여 수중 생태계 파괴의 원인이 된다. 특히 세차장 폐수에 함유되어 있는 계면활성제는 0.5ppm 정도의 농도에서 거품을 형성하여 산소의 유입을 차단하며, 폐수처리과정에서 윤활유 등과 결합하여 유화 및 분산작용을 일으켜 플럭의 형성을 방해하고 탁도를 유발시켜 심각한 수질오염을 일으킨다. 계면활성제가 함유된 폐수의 생물학적 처리가 가능하다는 연구가 보고되었지만, 세차장 폐수에는 세차에 사용하는 세제와 왁스 그리고 차량정비에서 발생하는 윤활유와 부동액 등의 난분해성 오염물질이 함유되어 있으며, 또한 부지가 협소하고 폐수 발생량이 적으며 대부분 영세한 규모이기 때문에 생물학적 처리는 부적절하다고 판단된다.

세차장 폐수 처리는 스크린으로 전처리 과정을 거친 후 물리·화학적 처리가 대부분 사용된다. 물리·화학적 처리방법에는 약품응집법, 가압부상법, 여과법, 오존산화법 등이 있으며 그 중 화학약품을 이용한 응집침전법이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 응집침전법의 경우 폐수내의 난분해성 오염물질의 적정처리가 어려우며, 약품사용량 및 슬러지 발생량이 많아 비경제적이다. 이러한 실정을 감안할 때 유지관리가 간단하고 경제적이며 효율적인 세차장 폐수 처리 공정이 강구되어야한다.

현재 국내·외에서는 전기화학적인 방법에 의한 수 처리에 관한 연구가 활발히 수행되고 있으며 그 중 철이나 알루미늄 전극을 이용한 전해응집법에 의한 처리가 대부분을 차지하고 있다. 철이나 알루미늄 전극을 이용한 전해응집의 경우 양극판 손실이 발생하여 전극판을 자주 교체해야 하며, 부상 또는 응집 침전되는 슬러지 생성으로 화학적 처리와 같은 단점이 있다.

전해처리법은 전해산화, 전해환원, 전해응집 반응 등이 동시에 일어나며 전극에서 발생된 이온이 화학반응 및 침전을 일으키고 콜로이드 입자를 응집 및 전리 부상시켜 오염물질을 제거하는 공정이다. 전해처리에 의해 생성된 금속수산화물은 화학적으로 만들어진 금속수산화물보다 활성이 강하고 제타전위가 낮기 때문에 응집과 흡착 및 침강 특성이 우수하여 폐수처리에 효과적으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 산소 과전압이 낮고 염소 발생특성 및 전류효율이 높은 DSA (Dimensionally Stable Anode)계통의 Ti-IrO_2를 양극으로 하고 H-C 금속을 음극으로 사용하여 전해산화 및 전해응집공정을 직렬로 연결한 2단전해처리공정을 고안하였다. 2단전해처리공정을 이용하여 세차장 폐수에 함유되어 있는 유·무기물, 계면활성제, 그리고 유분의 분해 및 처리과정에 대한 제반 실험을 수행하였으며, 세차장 폐수의 경제적이며 효율적인 처리방법의 가능성을 검토하였다. 본 실험의 결과는 2단전해처리공정에 의한 소규모 난분해성 폐수의 처리 특성을 평가하여 적정처리를 위한 공정설계나 운영의 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.