멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 22, No. 2 April, 2012, 95-103

분리막/다공 전극형 전기분해 조합공정을 이용한 하·폐수의 고도처리

최 용 진† · 이 광 현

동의대학교 화학공학과
(2012년 4월 2일 접수, 2012년 4월 20일 수정, 2012년 4월 20일 채택)

Advanced Treatment of Sewage and Wastewater Using an Integrated Membrane Separation by Porous Electrode-typed Electrolysis

Yong-Jin Choi† and Kwanghyun Lee

Department of Chemical Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea
(Received April 2, 2012, Revised April 20, 2012, Accepted April 20, 2012)

요 약: 본 연구에서는 생활오수, 산업폐수, 축산폐수 등에서 발생하는 질산성화합물 및 난분해성 화합물을 효과적으로 처리하기 위해 막분리법과 다공 전극형 전기분해법을 조합한 하·폐수의 고도처리 기술을 제안하였고 제안 시스템의 효율성을 검토하였다. 제안하는 시스템은 활성슬러지 공정, 막분리 공정, 다공 전극형 전기분해공정의 3단계로 구성하였다. 본 연구에서 구성되는 막분리 공정은 부유물질을 제거해줌으로써 전기분해공정의 부하를 최소화할 수 있는 역할을 담당할 수 있게 하여 시스템을 안정하게 운전할 수 있도록 하였다. 전기분해 하이브리드 공정에 있어서는 다공성 전극으로 구성함으로써 비표면적의 확대로 인한 전극의 효율성을 높였다. 아울러 외부전압을 인가함에 따라 처리제의 공급 없이 장치에 유입된 물을 분해시킴으로써 산화·환원 반응을 유도하였다. 즉 중간체로서 수소 자유전자 라디칼과 산소원자 라디칼이 발생되어 난분해성 유기물을 산화 분해하는 역할을 담당하도록 하였다. 이는 전극 내에서 발생하는 중간체를 폐용질의 분해에 사용하기 때문에 친환경적 처리공법이었다. 실험결과들은 제안공정이 활성슬러지공법에 비하여 우수한 공정임을 보여 주었다. SS제거율은 제안공정, 막분리공정, 활성슬러지 단독공정에서 각각 약 100%, 약 100%, 약 90%였고 COD 제거효율은 제안공정 약 92%, 막분리공정 약 84%, 활성슬러지 단독공정 약 75%였으며 T-N의 제거효율은 제안공정 약 88%, 막분리공정 약 67% 활성슬러지 단독공정 약 58%였다. 이결과는 SS의 제거에 있어서 막분리 하이브리드 공정만으로도 부유물질이 충분히 제거됨을 나타내고 있었다. COD의 제거에 있어서 막분리 하이브리드 공정은 SS분의 제거를 통한 COD와 SS이외의 유기물질이 소량제거 되었음을 보였고 전기분해 하이브리드 공정에 있어서는 유기물질의 산화반응을 통한 분해로 높은 제거효율을 보였다. T-N의 제거에 있어서는 막분리 하이브리드 공정은 SS분에 포함된 부분과 소량의 유기물에 포함된 부분이 제거되고 있는 반면 전기분해 공정에 있어서는 유기물질의 산화분해반응으로 인한 높은 제거효율을 나타내고 있었다.

Abstract: To treat nitrate and non-biodegradable organics effectively in sewage, industrial wastewater and livestock wastewater, the activated sludge process integrated by a membrane separation and a porous electrode- electrolysis was proposed and its efficiency was investigated. The proposed system was consisted of 3 processes; activated sludge, membrane filtration and electrolysis. In the study, the membrane filtration played a role in reducing the load of the electrolysis to operate the proposed process stably. The electrolysis consisted of a porous electrode to increase the efficiency due to the extension of the specific surface area. Additionally, redox reaction in the electrolysis was induced by decomposing influent water as current was applied. As a result, hydrogen free radicals and oxygen radicals as intermediates were produced and they acted as oxidants to play a role in decomposing non-degradable organics. It was environmentally-friendly process because intermediates produced by porous electrode were used to treat waste matters without supplying external reagent. Experimental data showed that the proposed process was more excellent than activated sludge process. SS removal efficiencies

†교신저자(e-mail: yjchoi64@deu.ac.kr)

of the proposed process, membrane filtration and activated sludge process were about 100%, about 100% and about 90%, respectively. COD removal efficiencies of the proposed system, membrane filtration and activated sludge process were about 92%, about 84% and about 78%, respectively. T-N removal efficiencies of the proposed system, membrane filtration and activated sludge process were about 88%, about 67%, and about 58%, respectively. The SS data showed that SS was efficiently removed in the single of the membrane filtration. The COD/T-N data showed that COD/T-N of membrane hybrid process was treated by removing a little soluble organics and SS, and that COD/T-N of electrolysis hybrid process was treated by oxidize organics with high removal rate.

Keywords: *Membrane bio-reactor, plate membrane, electrolysis, porous electrode, waste water*

1. 서 론

근자에 들어 환경보호법과 그에 관한 일련의 규약들이 생활 및 산업체의 배출 기준에 있어 점차 강화되고, 종래의 오염 처리방법으로는 제시된 기준치를 만족하지 못하는 형편이다[1-3]. 따라서 오염물질에 관한 처리기술이 보다 복잡하고 고도화 되어가는 양상을 띠고 있으며 수처리 분야에 있어서도 상기의 변화에 대응하기 위한 기술적인 처리공정을 개발하거나 선진국의 앞선 기술을 도입하고 있다[4]. 특히 하・폐수 분야에 기존 처리기술로는 활성슬러지공법이 대부분의 공정에 사용되고 있으나 효율측면에 있어서 유기물(BOD)과 부유물(SS)의 경우에서조차 배출 수질을 만족시키는 데 한계를 보이고 있으며, 더욱이 질소・인 등의 처리효율은 매우 저조한 상태이다[4]. 이를 극복하기 위해 인공막을 이용한 생물학적 처리기법인 MBR (membrane bio-reactor)공법이 90년대 중반 등장하게 됨으로써 그 효율 및 운전의 용이성이 인정되어 하・폐수 처리기술로 급속도로 부상하게 되었다[5-12]. 이 공법은 유기물(BOD)과 부유물(SS)의 경우 상당히 높은 처리 효율을 보이고 있으며 공정상 생물학적 반응조의 활성슬러지의 농도를 증가시킬 수 있어 수질의 부영양화를 가속화시키는 질소・인의 처리에 효과적인 능력을 보이고 있다. 그러나 이 공법만으로의 단독처리는 여전히 질소・인 및 난분해성 화합물을 처리하기에 그 한계를 노출하고 있다[9]. 따라서 상기의 처리기술을 극복하기 위한 하이브리드 공정들이 개발되고 있으며 특히 생물학적인 처리에 있어서 난분해성 화합물을 처리하기 위해 전기화학적인 방법을 도입한 예가 보고되고 있다. 즉 희토류 금속촉매전극을 이용하여 전기의 산화・환원적 반응을 통한 난분해성 화합물의 처리를 행하고 있다. 한편 이들 공정은 전극의 표면 근처에서 반응의 효율이 증진되고 있으나, 다공화되지 않은 전극을 사용함으로써 비표면적의 감소를 수반하게 된다. 이러한 비표면적의 감소는 반응 효율저하 및 처리량 축소의 원인이 되고 있다. 더욱이 이들은 외부에서 산화・환원제 등의 시약을 첨가하여야 하는 등 처리비용의 증액을 내포하고 있다[12]. 이를 극복하기 위한 노력으로 다공성 전극을 이용함으로써 외부의 산화・환원제 도움이 없이 연속 운전이 가능하며, 비표면의 확대를 통하여 처리 효율의 증진을 꾀한 전기분해장치가 보고되고 있다[13]. 즉 전기분해장치에 외부전압을 가하면, 산화・환원반응은 수소와 산소를 생산하기 위한 분해과정 중 형성된 자유라디칼 중간체를 통하여 발생하게 된다. 음극에서 형성되는 반응이 일정전압이하에서 물분자로부터 수소가 분리하여 수소가스로 환원된다. 이때 수소 자유라디칼이 중간체로 형성된다. 이 수소 자유라디칼은 음극의 표면에서 형성되고 중금속 오염원을 환원시키는 환원제로서의 역할을 한다. 따라서 물이 약염기상태에서 H^+의 생성은 금속이온과 H・ 사이의 환원반응의 결과이며, 이는 처리수의 pH를 중화시키는 작용을 하게된다. 한편, 물이 양극에서 산화하여, 전압이 일정전압을 초과하면, 산소가스를 생산하게 된다. 이때 양극표면은 산소 자유라디칼의 촉진을 유도한다. 그리고 유기오염물이 이 다공성 양극에 흡착된다. 예비전력이 다공성 양극에 부가되면 수산 자유라디칼과 산소 라디칼은 다공성 양극의 표면에서 형성되고, 산화물을 생성하기 위해 흡착된 유기오염물과 즉시 반응하게 된다. 산화반응 동안 산소 가스는 수산 자유전자 라디칼(HO・)과 산소원자 라디칼(O・)의 중간체를 거쳐 방출하게 된다. 따라서 수산 자유전자 라디칼과 산소원자 라디칼은 강력한 산화제의 역할을 담당한다. 이러한 산화 환원반응은 외부의 산화환원제의 도움 없이 유입된 물을 이용할 수 있는 장점을 나타내고 있다. 그러나 이 전기분해장치는 하・폐수에 직접 도입하는 경우에 있어서 부유물질이 다공성 유로를 폐쇄시킴으로써 연속운전이 불가능함을 시사하고 있다.

Table 1. Performance of Membrane and Membrane Module

Item		Performance	Item		Performance
Membrane module	Material	Polysulfone	Membrane module	Effective area	0.98 m^2
	Pore size	< 0.3 μm		Appearance	W560 × H1,000 × T10 (mm)
	Module type	Flat membrane		Filtration flux	0.2～0.5 $m^3/m^2/day$

최근 보다 진보된 하·폐수의 처리기술로서 양돈장 등 축산 시설물에서 발생하는 고농도의 난분해성 축산폐수를 처리하기 위한 축산폐수의 고도처리의 방법의 일환으로 막분리형 활성슬러지법과 전기분해법을 결합한 축산 폐수처리 방법이 보고되고 있다[14]. 이 공법의 경우는 막분리형 활성슬러지 공법에는 중공사막을 사용하고 있는데 빈번한 세정이 수반되어 처리의 연속성에 제약을 받고 있다. 한편 전기분해공정에 있어서는 희토류금속 촉매를 사용한 단순전극을 사용하고 있는데 처리물질과의 접촉표면이 좁은 관계로 많은 전극의 설치를 위한 전해조의 설치가 불가피하며, 그들의 공정은 전해조 이외에도 침전조, 흡착조의 설치를 필요로 하기 때문에 설치면적의 확대로 인한 설치비용이 가중되고 있다. 따라서 상기에 기술한 각각의 문제점을 극복하고 하·폐수로부터의 난분해성 화합물의 효율적인 처리 및 설치면적을 최소화할 수 있는 새로운 기술이 요구되고 있다.

본 연구에서는 생활오수, 산업용폐수, 축산폐수에서 발생하는 질산성화합물, 난분해성 화합물 및 중금속을 효과적으로 고도처리하기 위한 방법으로서 막분리법과 다공 전극형 전기분해법을 조합한 하·폐수의 고도처리 기술을 연구함으로써 본 연구기술의 효율성을 조사하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 여과막의 제조 및 프레임의 구성

여과막의 제조는 멤브레인 20권 2호 135～141쪽[15]에 기술되어 있는 방법에 의해 제조하였고 이에 대한 형태 구조학적 특성은 SEM사진을 통하여 관찰하였다. 그리고 순수플럭스를 25°C에서 0.5～1.5 kg/cm^2의 압력을 가하여 측정하였다. 모듈은 Table 1에 제시된 규격으로 제조된 막을 사용하여 제작하였으며 5장의 모듈을 사용하여 1개의 프레임을 완성하였다.

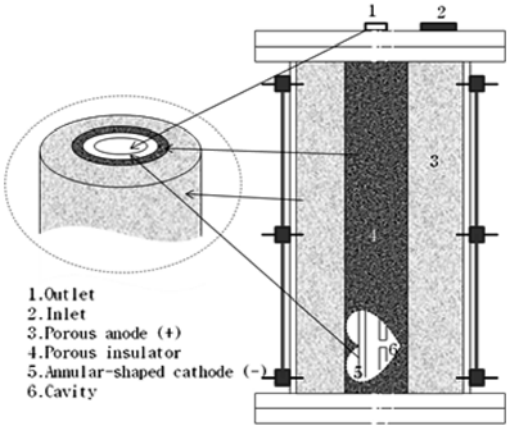


Fig. 1. Features of the porous electrode-typed electrolysis.

2.2. 다공성 전극 전기분해장치의 구성

Fig. 1에 도시된 바와 같이 150 cm (높이) × 50 cm (지름 ϕ)의 전기분해장치는 중심에 관형의 비다공성 음극이 설치되고 그 주위로 다공성 절연체가 감싸고 있으며 이를 중심으로 관형의 다공성 양극으로 구성되어 있다. 오염수는 다공성 양극을 통하여 유입되며, 산화반응을 유도하게 된다. 다공성 절연체는 음극과 양극을 분리시키는 절연체로서 양극에서 반응/처리된 물질을 음극에서 원활한 반응이 유도될 수 있도록 한다. 산화 물질을 포함하는 물질은 다시 절연체를 투과하여 음극으로 이송되고 환원반응을 통하여 정화수로 전환된다. 음극은 비다공성 이어서 정화된 물질은 하부의 구멍(cavity)을 통하여 배출되게 된다. 전압은 100 V의 직류전압을 가하였다.

2.3. 처리공정

제시되는 본 연구의 처리공정은 Fig. 2에 도시되어 있으며 다음과 같은 순서에 의해 행해진다. 오염수는 생물학적인 반응조에 유입되어지며, 이렇게 유입되어진 오염수는 폭기를 통하여 흡착제와 함께 활성슬러지법을 통하여 생물학적인 처리가 행해진다. 이후 처리수는 평판형 MF분리막을 통하여 여과되어지고 처리된 여과

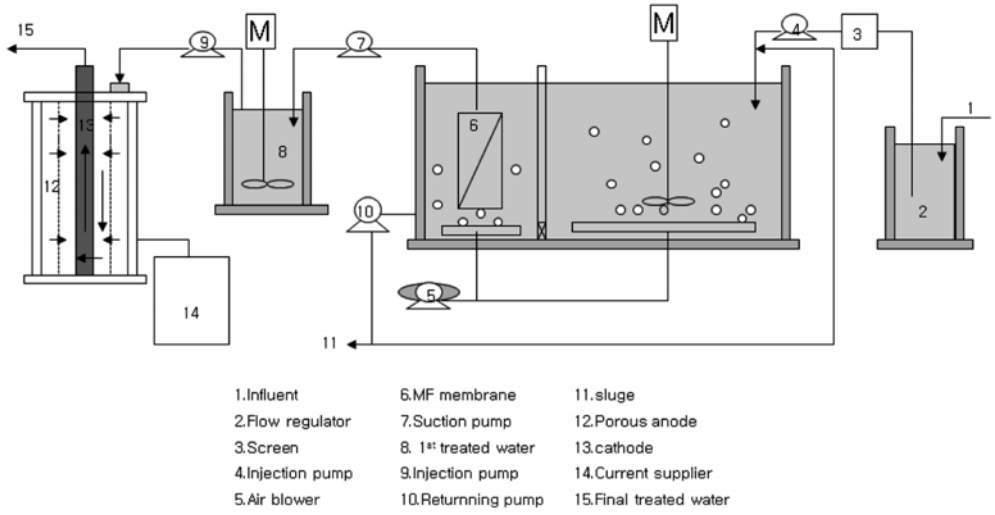


Fig. 2. Schematic diagrams of proposed system.

수는 다공성 전극 전기분해장치를 거침으로써 양질의 수자원을 확보하게 된다. 분리막 여과공정에 있어서는 유기물(BOD)와 부유물(SS)를 제거하여 다공성 전기분해 장치의 전극에서 오염물로 발생할 수 있는 전극폐쇄 효과를 최소화하도록 하였고 다공성 전극 전기분해공정에서는 오염 물질 중 선 공정에서 처리되지 않은 유기오염물질을 양극에서 발생하는 수산라디칼 혹은 산소라디칼에 의해 산화 분해되도록 하였으며, 중금속계통의 오염물질은 음극에서 발생하는 수소라디칼 혹은 그 대전체를 통하여 흡착되어 환원되어짐으로써 연속적인 공정이 행해질 수 있도록 하였다. 본 연구에서는 표준 활성슬러지법이 적용되고 있는 C산단 종말폐수처리장 내에서 실 운전을 한 달간에 걸쳐 수행하였다. 공정은 제시된 Fig. 2와 같이 1 차 폭기조에 프레임을 침지시켜 막분리조를 구성하였다. 프레임은 2.1에 제시된 모듈을 5장 조합하여 구성한 1조의 프레임을 사용하였다. 4 L/min의 유속을 유지하였고, 흡인압력은 -50～0 cmHg에서 운전을 수행하였다. 막의 오염을 줄이기 위해 10분 운전 3분 휴지의 간헐운전을 병행하였다. 이를 일정시간 유지시킨 다음, 막분리조의 간헐운전 속도에 맞추어 전기분해장치로 주입하고 전기분해반응을 유도한 후 최종처리수로 방류하였다. Table 2에 각 공정에 따른 운전조건을 기술하였다. 방류된 처리수는 샘플을 수집하여 COD, SS, T-N을 측정하였다. 비교를 위하여 활성슬러지법, 막분리법, 제안 공정에서의 각각의 수질을 분석하였다.

Table 2. Operation Condition

Process	Operation factor	Operation condition
Activated sluge	Temperature (°C)	18～22
	pH	7.0～7.5
	Dissolved oxygen (mg/L)	0.8～2.0
	MLSS (mg/L)	1,808～2,644
	Average HRT (hr)	18.0
	F/M ratio (kg BOD/kg MLSS · d)	0.04～0.12
Membrane filtration	Period of suction	10 min. suction/ 3 min. pause
	flow rate ($m^3/m^2/d$)	0.3～0.4
	suction pressure (cmHg)	0～30
	air flux (m^3/min)	0.08
Electrolysis	applied voltage (v)	DC 100

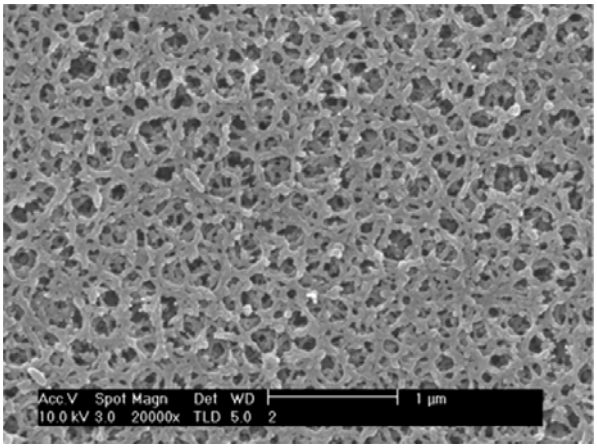
2.4. 수질의 분석

COD와 T-N은 수질분석기(HS2300 Plus, Humas Co.)와 HS-COD-LR 및 HS-TN(CA)-L 키트를 이용하여 방류수의 수질을 분석하였으며, T-N의 경우는 NO_3-N, NO_2-N, NH_3-N에 대한 세부항목은 고려하지 않고 측정하였다. SS는 수질분석법에 따라 측정하였다[16].

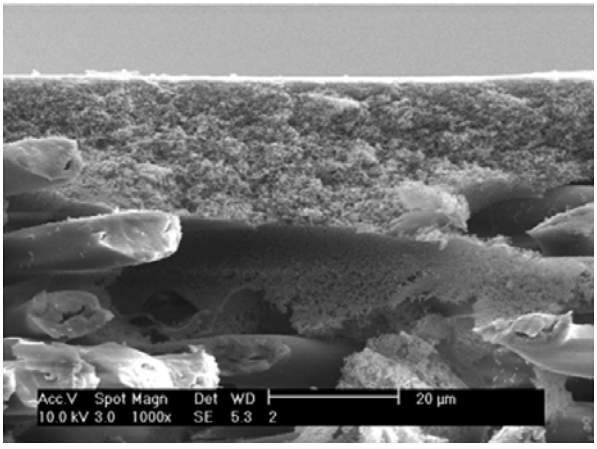
3. 결과 및 고찰

3.1. 여과막의 제조

형태구조학적 특성은 FT-SEM spectroscopy를 통하여 관찰하였으며 Fig. 3은 제조된 막의 이미지이다. 제조된



(a)



(b)

Fig. 3. SEM images of the membrane using in the proposed system (a) surface view and (b) cross-section view.

막은 약 0.2 μm의 세공경이 관찰되고 있으며 sponge-like의 단면구조를 나타내는 정밀여과막임을 알 수 있다. 일반적으로 MBR (membrane bio-reactor)에서는 0.4 μm 이하의 정밀여과 막을 사용하고 있다. 그 이유로는 부유물을 효과적으로 제거함과 동시에 처리용량을 극대화시킬 수 있기 때문이다. 더불어 단면구조가 sponge-like를 갖게 되면 finger-like에 비하여 안정된 기계적 강도를 나타낼 수 있어 막의 안정성을 보장받을 수 있다. 한편 25°C에서의 압력에 따른 순수 플럭스를 Fig. 4에 표시하였다. 플럭스는 압력에 따라 선형적으로 증가하며 이는 부유물이 존재하는 폐수에서 효과적으로 부유물을 제거함과 동시에 MF의 전형적인 플럭스를 나타내므로 본 연구에 적합한 특성막이 제조되었음을 보여주고 있다.

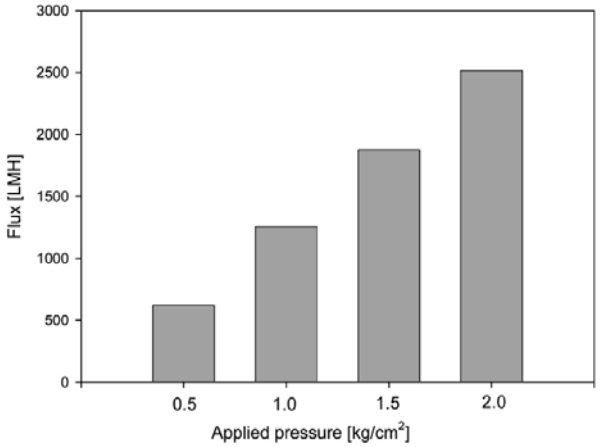


Fig. 4. Flux behavior as a function of applied pressure in membrane applied.

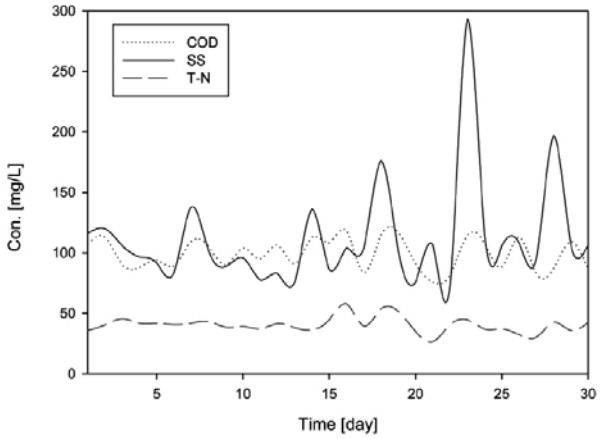


Fig. 5. Quality of influent water as a function of time.

3.2. 처리공정

Fig. 5는 유입수의 1 개월간의 각종 농도변화 추이를 보여주고 있으며, Fig. 6은 막분리공정과 활성슬러지법에서 시간에 따른 SS의 처리 변화를 보여주는 한편, 막분리공정 단계에서의 일정유량(4 L/min)에 대한 흡인압력의 변화를 보여주고 있다. Figs. 5와 6으로부터 계산된 SS의 제거율은 활성슬러지법에 의하여 처리된 처리수의 경우 약 90～95%인 반면, 막분리공정에 의하여 처리된 처리수의 경우 Fig. 9에 표시한바와 같이 거의 100%에 상당하는 제거율을 보였다. 이는 막분리공정에 의한 처리수가 전기분해장치로 유입되는 경우, 다공성 전극의 공경폐쇄를 억제할 수 있어, 전기분해능력의 극대화 및 연속운전이 가능토록 해주게 됨을 예측할 수 있다. 또한 막분리 공정에서 차압의 상승이 30일에 걸쳐 아주 완만한 속도로 증가되었고 1개월간 막의 세척

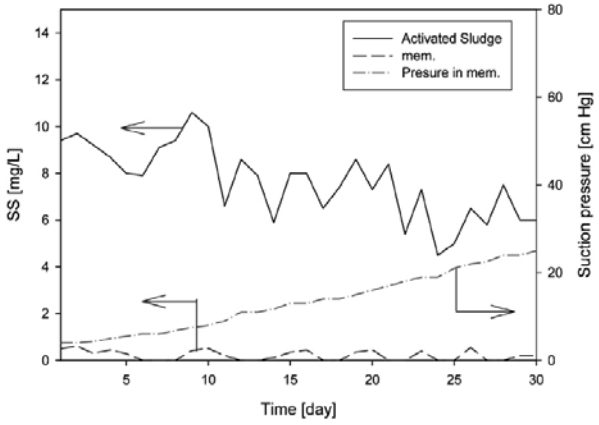


Fig. 6. Behavior of SS removal in each process and suction pressure in the membrane process.

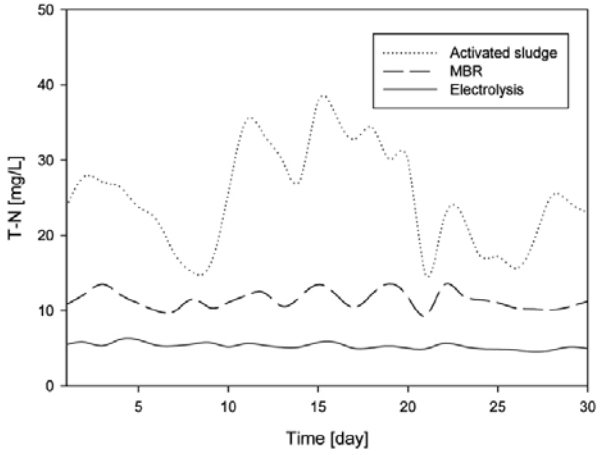


Fig. 8. T-N removal behavior in each process as a function of time.

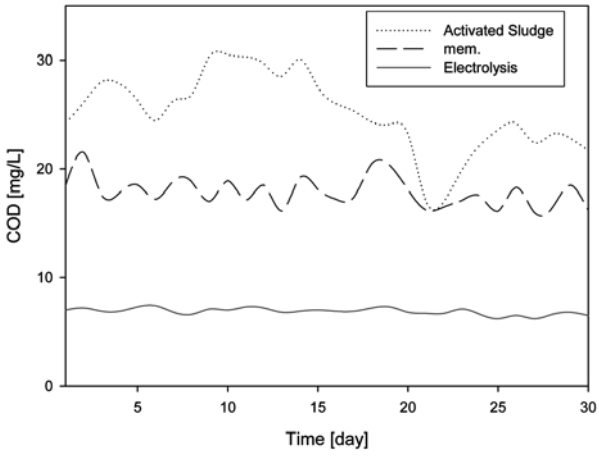


Fig. 7. COD removal behavior in each process as a function of time.

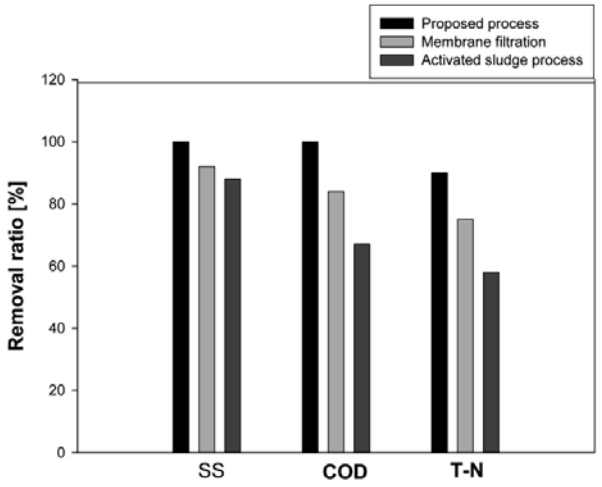


Fig. 9. Processes comparison of removal ratio.

이 없이도 운전이 가능하였다. 이는 중공사막을 사용하는 경우 1개월 동안에 일반세정 및 역세척을 수회 실시하고, 필요시 약품세정을 실시하여야 하는 것과는 대조적인 것으로, 세정으로 인한 연속공정의 빈번한 단락을 평판형 막을 사용하여 감소시킬 수 있음을 보여주고 있다. Figs. 7과 8은 시간에 따른 COD 및 T-N 변화를 보여주고 있다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 활성슬러지공법에 의해 처리된 방류수는 COD가 평균 25 mg/L의 수치를 보이고 있으며, 막분리공정이 관여한 경우는 평균 17 mg/L임을 나타내고 있다. 다음으로 전기분해공정이 관여된 경우는 평균 8 mg/L의 수치를 보여 주었다. 한편 Fig. 9에는 각각의 공정에 대한 COD효율을 나타내었고 활성슬러지공정만으로는 75%의 제거효율을 막분리공정에 의해 84% 최종 제안된 공정으로는 92%까지 높은 제거효율을 보이고 있었다. 이러한 제거효율의 경로는 아래와 같이 설명될 수 있다. 즉 활성 슬러지공정에 의해서 제거된 COD는 막분리공정으로 SS를 효과적으로 배제함으로써 COD가 관여한 SS성분의 제거를 통한 처리효율의 상승효과로 해석될 수 있다. 다음으로 막공정을 거친 처리수는 막공정에서 처리되지 않은 용존성 COD를 전기분해에 의한 산화작용으로 처리됨으로써 보다 높은 제거효율을 나타내었다. T-N의 경우에 있어서는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 활성슬러지법 단독으로는 평균 35 mg/L의 불안전한 처리공정을 보여 주고 있는 반면 막분리공정이 연계된 경우는 평균 10 mg/L의 수치를 나타었고, Fig. 9에서 표시한 바와 같이 활성슬러지공정은 58%의 제거효율을 보이는 반면 막분리공정 67% 제안공정에서는 88%까지 그 제거효율을 높이

고 있음을 나타내고 있다. 이러한 제거효율 경로는 SS에 포함된 질소성분이 효과적으로 배제된 것으로 추측할 수 있으며, 전기분해 장치가 연계된 경우 평균 5 mg/L의 안정된 처리 수질로부터 전기분해장치에 의해 질산성 성분이 효율적으로 분해됨을 알 수 있다. 상기의 결과(Figs. 7～9)에서 보는 바와 같이 막분리공정을 통하여 처리된 1차 처리수는 표준 활성슬러지법에 의하여 처리된 처리수에 비하여 한층 수질이 향상되었음을 보여주고 있다. 더욱이 다공 전극형 전기분해장치를 통과한 최종 처리수는 COD 및 T-N이 현저히 저하되고 있음을 보여주고 있다. 본 처리공정은 30일간에 걸친 안정된 운전 결과로부터 시스템의 안정성을 나타내었다. 이는 서두에서 언급한 바와 같이 난분해성 질산성화합물이 전기분해에 의하여 효과적으로 처리되었음을 증명하고 있으며 다음의 메커니즘을 따르고 있음을 예측할 수 있다[13]. 전극은 중심에 모세관형의 음극이 설치되고 그 주위로 다공성 절연체가 감싸고 있으며 이를 중심으로 설치된 다공성 관형의 양극으로 구성된다. 이것의 처리원리는 외부에서 전류를 가함에 따라 중금속의 경우 모세관형 전극은 (-)로 대전되어지고, 이에 따라 물의 수소 라디칼 중간체를 형성한다. 이 중간체가 환원제의 역할을 수행함으로써 금속이 환원되어 오염수를 처리하게 된다. 한편 유기오염물질의 처리경우에 있어서는 다공성 전극은 (+)로 대전되고, 이에 따라 물이 산소 라디칼 과 수산 라디칼의 중간체를 생성시킴으로써 강력한 산화제로 작용한다. 이는 유기물과의 산화반응을 유도하여 산화시킴으로써 처리된다. 이 장치에서의 오염수의 흐름경로는 외부의 오염수가 최초 유입구를 통하여 다공성 양극을 거친 후, 절연다공성 격막을 통하여 음극으로 이송, 처리되어 방출구로 방류하게 된다. 오염수는 다공성 양극을 통하여 흐르게 되고, 오염물질이 탄소, 질소, 황을 포함함에 따라 각각 이산화탄소, 질산화물, 황산화물로 산화처리 된다. 특히 유기성분의 대부분은 이산화탄소로 전환되어지며, 이는 처리수에서 용존가스로서 제거되거나 관형의 음극을 거쳐 방출구로 배출되어진다. 사용되는 산화・환원제는 외부로부터의 첨가 없이 장치에 유입된 물에 의해 아래의 메커니즘을 통하여 얻어진다. 우선적으로 물은 중성 pH에서 OH^-와 H^+의 부분적인 이온화가 발생한다[11].

$$H_2O \rightleftharpoons H^+(10^{-7}M) + OH^-(10^{-7}M) \quad (1)$$

따라서 양극은 OH^- 이온과 더불어 극성화 하려는 경향을 보일 것이며 음극 또한 H^+와 더불어 극성화 하려는 경향을 보일 것이다. 본 연구에서 사용된 전기분해 장치에 외부전압을 가하면, 산화・환원반응은 수소와 산소를 생산하기 위한 분해과정 중 형성된 자유라디칼 중간체를 통하여 발생하게 된다.

즉 전기분해의 반쪽반응과 그들의 표준산화 퍼텐셜은 아래의 식으로 주어지게 된다.

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + OH^-(10^{-7}M) \quad (2)$$
$$E = -0.8277$$

$$2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-(10^{-7}M) \quad (3)$$
$$E = +1.229$$

식 (2)는 음극에서 형성되는 반응이며 전압이 -0.8277 V 이하에서 물분자로부터 수소가 분리하여 수소가스로 환원된다. 이때 수소 자유라디칼은 아래와 같이 중간체로 형성된다.

$$2H_2O+2e^- \rightleftharpoons 2H\cdot + 2OH^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-(10^{-7}M) \quad (4)$$

이 수소 자유라디칼은 음극의 표면에서 형성되고 중금속 오염원을 환원시키는 환원제로서의 역할을 한다. 따라서 물이 약염기상태에서 H^+의 생성은 금속이온과 $H\cdot$ 사이의 환원반응의 결과이며, 이는 처리수의 pH를 중화시키는 작용을 하게 된다.

비슷한 방식으로, 물은 식 (3)에 따라 양극에서 산화된다. 전압이 +1.229 V를 초과하면, 산소 가스를 생산하게 된다. 이때 양극표면은 산소 자유라디칼의 촉진을 유도한다. 그리고 유기오염물이 이 다공성 양극에 흡착된다. 예비전력이 다공성 양극에 부가되면 수산 자유라디칼과 산소 라디칼은 다공성 양극의 표면에서 형성되고, 산화물을 생성하기 위해 흡착된 유기오염물과 즉시 반응하게 된다. 식 (5)에서 보는 바와 같이, 산화반응 동안 산소 가스는 수산 자유전자 라디칼 ($HO\cdot$)과 산소원자 라디칼($O\cdot$)의 중간체를 거쳐 방출하게 된다.

$$2OH^- \rightarrow 2HO\cdot + 2e^- \rightleftharpoons H_2O + O\cdot \rightleftharpoons 1/2\ O_2 \quad (5)$$

따라서 수산 자유전자 라디칼과 산소원자 라디칼은 강력한 산화제의 역할을 담당한다. 상기에서 고찰한 바

와 같이 각각의 자유라디칼은 산화제 혹은 환원제로서 외부의 산화제와 환원제의 첨가 없이, 유입된 오염수의 전기분해반응에 의하여 생성되고 각각의 다공성 전극 표면에서 오염물질이 연속적으로 처리될 수 있다. 더욱이 산업폐수에서 생물학적 처리로는 한계가 있는 NO_3^-는 아래의 전극반응을 통하여 제거될 수 있어 산업폐수의 효율적인 고도처리가 가능하게 된다[14].

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O \quad (6)$$

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2(g) + 4e^- \quad (7)$$

식 (6)은 음극의 반응이고, 식 (7)은 양극의 반응이며, NO_3^-는 음극에서 반응하여 질소가스로 전환, 방출되게 된다. 본 연구에서 T-N의 효율적인 제거 또한 상기의 메커니즘이 관여되었음을 알 수 있다. 그러나 이 반응(NO_3^-)에서 표준산화 퍼텐셜(산화 전극전위차)의 정량적인 고찰은 수행하지 못하였다.

4. 결 론

생활오수, 산업용폐수 및 축산폐수에 포함되어 있는 난분해성 유기물, 질소화합물을 생물학적 처리와 연계한 막분리/다공 전극형 전기분해 하이브리드 공정을 제안하고 적용하였으며 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) SS제거율은 제안공정, 막분리공정, 활성슬러지 단독공정에서 각각 약 100%, 약 100%, 약 90%였고 막분리 하이브리드 공정만으로도 부유물질이 충분히 제거됨을 나타내고 있었다.

2) COD 제거효율은 제안공정 약 92%, 막분리공정 약 84%, 활성슬러지 단독공정 약 75%였으며 이는 COD의 제거에 있어서 막분리 하이브리드 공정은 SS분의 제거를 통한 COD와 SS 이외의 유기물질이 소량제거되었음을 보였고 전기분해 하이브리드 공정에 있어서는 유기물질의 산화반응을 통한 분해로 높은 제거효율을 보였다.

3) T-N의 제거효율은 제안공정 약 88%, 막분리공정 약 67% 활성슬러지 단독공정 약 58%였으며, T-N의 제거에 있어서는 막분리 하이브리드 공정은 SS분에 포함된 부분과 소량의 유기물에 포함된 부분이 제거되고 있는 반면 전기분해 공정에 있어서는 유기물질의 산화분해반응으로 인한 높은 제거효율을 나타내고 있었다.

참 고 문 헌

1. 생활하수과, “하수도법 시행령”, 환경부 법령 (2011. 9).
2. 물산업지원팀, “수질환경 선진화 추진방향”, 환경부 계획안 (2003. 10).
3. 수도정책과, “수질 측정망 운영계획”, 환경부 계획안 (2007).
4. T. Murada, “Advanced technology in sewage treatment”, G. S. Kim, D. H. Kim, and J. Y. Kim (joint translation), printed by donghwagiyeon, Korea (seoul) (2000. 5).
5. T. Stephenson, S. Judd, B. Jeffersona, and K. Brindle, “Membrane bioreactors for wastewater treatment”, *IWA Publishing* (2000).
6. J.-H. Chung, K.-H. Choo, and H.-S. Park, “Low pressure hybrid membrane processes for drinking water treatment”, *Membrane Journal*, **17(3)**, 161 (2007).
7. M. S. Lee and K. H. Youm, “Preparation of PES-TiO_2 hybrid membranes and evaluation of membrane properties”, *Membrane Journal*, **17(3)**, 219 (2007).
8. A. Drews, H. Evenblij, and S. Rosenberger, “Potential and drawbacks of microbiology-membrane interaction in membrane bioreactors”, *Environmental Progress*, **24(4)**, 426 (2005).
9. M. Kraume, U. Bracklow, M. Vocks, and A. Drews, “Nutrients removal in MBRs for municipal wastewater treatment”, *Wat. Sci. Tech.*, **51**, 391 (2005).
10. S. Atkinson, “Research studies predict strong growth for MBR markets”, *Membrane Technology*, 8-10 (2006).
11. A. Drews, H. Evenblij, and S. Rosenberger, “Potential and drawbacks of microbiology-membrane interaction in membrane bioreactors”, *Environmental Progress*, **24(4)**, 426 (2005).
12. Y. C. Jun, B. C. Jun, and M. H. Jung, “Electrolytic decontamination of toxic materials and the appa- ratus”, KP No. 0433801 (2004. 5. 20).
13. A. Kazi, R. L. Hays, and J. W. Buckley, “Electrolytic cell with porous surface active anode for

removal of organic contaminants from water and its use to purify contaminated water", USP No. 06270650 (2001. 8. 7).

14. K. W. Park, "Fiber membrane separation and activated sludge process with electrolytic treatment process of animal waste water", KP No. 0316298 (2001. 11. 19).
15. Y.-J. Choi and B.-C. Kang, "Effect of ether-typed alcohols on pore formation in preparing an asymmetrically porous polysulfone membrane", *Membrane Journal*, **20(2)**, 135 (2010).
16. M. S. Jung, J. H. Jung, J. D. Lee, and Y. K. Kim, "XX. Analysis of environmental chemistry", Eviron. Chem., K. Y. Jung, pp. 629-667, printed by sinkwang -munhwasa, Korea (seoul) (1994).