

ORIGINAL ARTICLE

메시형 알루미늄 전극을 이용한 전기응집/부상 공정에서 Kaoline의 탁도 제거

정창 · 김동석 · 박영식^{1)*}

대구가톨릭대학교 환경과학과, ¹⁾대구대학교 기초교육대학

Turbidity Removal of Kaolin in an Electrocoagulation/Flotation Process Using a Mesh-type Aluminum Electrode

Chang Zheng, Dong-Seog Kim, Young-Seek Park^{1)*}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 38430, Korea

¹⁾*DU University College, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea*

Abstract

The Electrocoagulation-Flotation (ECF) process has great potential in wastewater treatment. ECF technology is effective in the removal of colloidal particles, oil-water emulsion, organic pollutants such as microalgae, and heavy metals. Numerous studies have been conducted on ECF; however, many of them used a conventional plate-type aluminum anode. In this study, we determined the effect of changing operational parameters such as power supply time, applied current, NaCl concentration, and pH on the turbidity removal efficiency of kaoline. We also determined the effects of different electrolyte types (NaCl, MgSO₄, CaCl₂, Na₂SO₄, and tap water), as well as the differences caused by using a plate-type and mesh-type aluminum anode, on the turbidity removal efficiency. The results showed that the optimal values of ECF time, applied current, NaCl concentration, and pH were 5 min, 0.35 A, 0.4 g/L NaCl in distilled water, and pH 7, respectively. The results also revealed that the turbidity removal efficiency of kaoline in different electrolytes decreased in the following sequence, given the same conductivity: tap water > CaCl₂ > MgSO₄ > NaCl > Na₂SO₄. The turbidity removal efficiency of the mesh-type aluminum anode was significantly greater than the plate-type aluminum anode.

Key words : Kaoline, Electrocoagulation-flotation, Mesh-type Aluminum anode, Tap water

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 수질환경 개선에 관한 연구가 증가하게 되

었다(Mollah et al., 2004). 폐수처리 공정 중 수중의 부유물질, 중금속, 조류 등과 같은 미세한 입자를 처리할 때 중력식 침전을 이용하여 고액 분리를 시키기는 것이 일반적이다. 그러나 중력식 침전은 원수의 유량

Received 18 January, 2017; **Revised** 9 March, 2017;

Accepted 13 March, 2017

***Corresponding author.** Young-Seek Park, DU University College, Daegu University, Gyeongsan 38453, Korea
Phone: +82-53-850-4571
E-mail: ysparkk@daegu.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

및 처리조건에 따라 침강성이 변화하기 때문에 문제가 있다(Kim et al., 2005; Merzouk et al., 2009; Wu et al., 2015).

최근에는 이러한 문제점을 해결하고 분리 성능을 높이기 위하여 원심분리 공정, 막분리 공정, 용존공기 부상 공정, 전기응집/부상 공정(Chen, 2004; Shuman et al., 2016) 등의 다양한 분리 공정이 연구 및 이용되고 있다. 그러나 원심분리 공정과 막분리 공정은 대규모로 처리하기가 곤란하고, 비용도 많이 드는 문제점이 있다(Uduman et al., 2010). 용존공기부상 공정은 가압 공기 중의 용존공기를 이용하는 공정으로 슬러지 팽화가 없고, 중력식 침강법에 비하여 농축율이 높고 적은 크기의 반응조에서도 처리율이 높아 최근 정수장 등에서 조류 제거의 목적으로 사용되고 있지만 처리대상 입자의 크기가 10-2000 μm 범위에 있을 때 효과적인 공정이다. 또한 부상조 외 기포의 용존을 위한 반응조, 컴프레셔와 같은 부대 설비가 필요하고, 고압 유지를 위한 동력비가 소요되는 단점이 있다(Park et al., 2003; Kim and Park, 2007; Park, 2010)

전기응집/부상 공정은 알루미늄이나 철 등 용해성 양극에 전위를 인가하면 양극에서 Al_3^+ , Fe_2^+ 와 같은 금속이온이 산화되어 용출되고 산소 가스가 발생하며 음극에서 수소 가스가 발생되며 이들 가스가 수중의 입자를 부상시킨다. 또한 음극에서는 물의 전기화학적 반응에 의해 OH^- 가 발생되어 용출된 금속이온과 반응하여 응집제 역할을 할 수 있는 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 같은 불용성 금속수산화물이 생성된다. 응집제 역할을 하는 불용성 금속수산화물들은 응집, 흡착 특성이 우수한 것으로 알려져 있다(Gao et al., 2005; Park, 2010). 이들 금속수산화물들이 수중의 콜로이드 물질과 접촉하여 음전하를 중화하여 전기적 반발력을 줄이고 플록(floc)을 형성한다(Song et al., 2001; Park and Kim, 2009; Han and Chang, 2011). 따라서 전기응집/부상 공정에서는 전기응집 과정과 전기부상 과정이 동시에 이루어지며, 수중에 설치된 전극에 전기를 통하여 전극 표면에서 생성되는 미세한 산소와 수소의 기포를 이용하여 응집반응에 의해 생성된 플록을 부상시켜 고액분리를 한다.

전기응집/부상 공정에서 생성되는 기포는 크기가 용존공기부상 공정보다 작고 기포의 분포도 특정 범

위에 집중되어 있어(So et al., 2003; Chen, 2004), 생성된 미세 기포와 미세 입자 간의 충돌로 부상 성능이 우수하다는 장점이 있다(Park, 2010).

따라서 최근에는 응집과 부상 성능이 우수한 전기응집/부상 공정의 특성을 이용하여 염색 폐수 처리, 침출수, 오일과 물의 혼합물, 중금속 폐수의 처리 등과 같은 폐수처리뿐만 아니라 음용수 처리 등 다양한 분야에 적용하기 위하여 전기응집/부상 공정에 대한 연구가 진행되고 있다(Song et al., 2001; Chen, 2004; Kobya et al., 2006; Liu et al., 2014).

본 연구는 메시형 알루미늄 양극을 이용하여 kaoline의 탁도를 효과적으로 제거할 목적으로 전기응집/부상 공정을 적용하여, 전원 공급시간, 전류, 전해질 농도, 전해질 종류, pH 변화에 따른 탁도 제거율과 기존의 전극 형태인 평판형 전극과의 탁도 제거율 비교를 통하여 최적의 전기응집/부상 조건을 구하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험방법

실험에 사용한 반응기의 크기는 $6.0 \times 5.5 \times 60.0$ cm이며, 회분식으로 운전되었다. Kaoline 0.30 g/L을 사용하여 탁도가 400 NTU인 시험수 1 L를 만들었다. 양극으로 크기가 5.5×5.5 cm(반응 면적: 24.75 cm^2), 두께는 1 mm인 알루미늄을 사용하였다. 알루미늄 양극은 직경이 3 mm인 구멍을 연속하여 뚫었으며, 구멍 간 간격은 2 mm이었다(Fig. 1(b)). 음극은 opening 간격이 1.61 mm인 메시형 스테인리스 전극을 사용하였다. 전극은 반응기 바닥 1 cm 상부에 수평으로 배열하였으며, 전극 간격은 6 mm이었다. 직류 공급은 DC 전원공급장치(GPR, 11H30D)를 이용하였다. 전기응집/부상에 미치는 전기전도도의 영향을 고찰하기 위하여 수돗물(복합 이온성분)의 전기전도도를 기준으로 단일 이온성분(NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaCl_2)을 수돗물의 전기전도도에 맞게 제조하여 실험하였다. pH 조절은 NaOH 와 HCl 를 이용하였고, 알칼리도는 NaHCO_3 를 사용하여 조절하였다. 샘플은 반응기 하부 10 cm 지점에 설치된 샘플 배출구에서 채취하였다. 전원을 공급하여 전기응집/부상 후 부상(rising) 시간은 3~15분

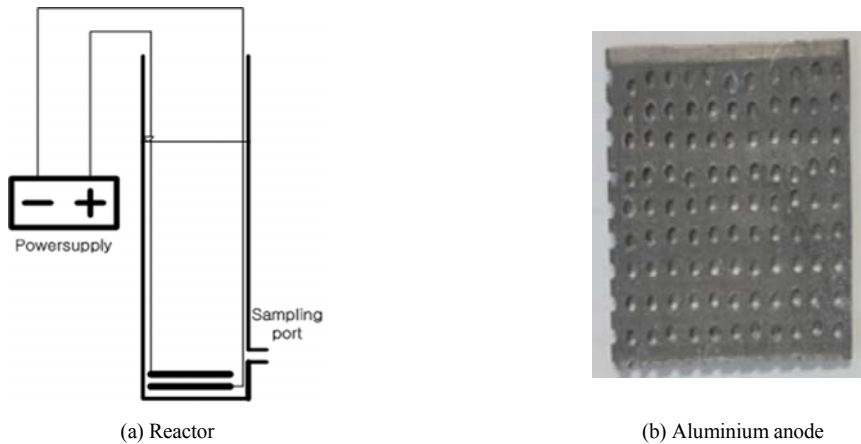


Fig. 1. Schematic diagram of electrocoagulation/flotation equipment and anode.

으로 변화시키면서 실험하였다.

2.2. 분석 및 측정방법

수돗물 중 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+}) 농도는 Perkin Elmer사의 ICP-OES(Optima, 7300 DV), 음이온(Cl^- , SO_4^{2-})은 Dionex사의 ion chromatography (ICS-2100)를 이용하여 측정하였다. 시험수의 탁도 측정은 탁도계(HACH, 2100P Turbidimeter)를 이용하여 측정하였다. PH는 pH미터(ORION, 410A⁺)를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 탁도 제거율에 미치는 전원 공급시간의 영향

수돗물을 이용하여 초기 탁도가 400 NTU인 시험수(pH 6.75, 전기전도도 223 $\mu m/cm$ -232 $\mu m/cm$)를 만들었다. 전원 공급시 알루미늄 전극에서 알루미늄이 용출되어 응집에 이용되고, 산소와 수소 기포가 발생하여 부상에 이용된다. 전원공급기의 전원을 끄면 발생한 기포 중 부상하지 못한 잔류 기포가 부상한다. 전원공급시간 동안 Al이 용해되어 응집제가 형성되고 전기분해시 발생하는 기포에 의해 부상이 발생하므로 ‘전기응집/부상’으로, 전원 공급을 중단 후 부터는 응집제는 더 이상 생성되지 않고 미 부상한 기포가 부상하면서 kaoline을 부상시키기 때문에 ‘부상시간’이라고 명명하였다. 전원공급기의 전류를 0.40 A로 유지

하면서 전원 공급시간을 3분에서 6분까지 1분씩 변화시켜 실험하고, 잔류 기포의 부상시간의 변화에 따른 kaoline의 탁도 제거율에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

양극인 알루미늄 전극을 사용한 전기응집 공정에서는 전기분해 반응 중에 양극에서 용출된 Al_3^+ 이온과 물의 전기화학적 반응에 의해 OH^- 이 반응하여 응집제 역할을 할 수 있는 수산화물인 $Al(OH)_3$ 을 생성하고(Park and Kim, 2009), kaoline 입자와 응집 반응하여 플러키 생성된다. Fig. 2에서 보듯이 전원이 공급되는 동안 알루미늄 전극의 알루미늄이 용해됨과 동시에 전극에서 발생하는 산소와 수소 기포 방출에 의한 전기응집/부상 작용에 의해 kaoline과 알루미늄의 응집 플러키 부상되면서 탁도가 감소한 것으로 나타났다. 3분의 전원 공급시간에서는 전원공급이 끝난 직후 탁도를 측정한 결과 탁도 제거율이 25.8%, 4분에서는 38.0%가 제거되었으며, 5분과 6분에서 잔류 탁도는 112 NTU, 88.6 NTU로 감소되어 제거율이 72.5%, 77.4%로 전원 공급시간의 전기응집/부상에 의해 탁도가 빠르게 감소한 것으로 나타났다. 전원 공급을 중단한 후 전원 공급시간동안 전기분해 반응에 의해 발생한 잔여 기포의 상승을 위한 부상시간이 증가함에 따라 탁도 제거율이 증가하였다. 전원 공급시간이 3분과 4분의 경우 4분의 부상시간에서 각각 60.9%와 72.3%의 탁도 제거율을 얻었으며, 15분의

부상시간에서는 제거율이 각각 67.3%와 83.2%로 증가되었다.

5분과 6분의 전원 공급시간 후 부상시간이 4분일 때 탁도 제거율은 각각 94.1%와 94.3%로 대부분의 탁도가 제거되었으며, 15분 동안의 부상시간에서 최종 탁도 제거율은 각각 98.3%와 99.3%로 나타났다. 반응기를 육안 관찰한 결과 모든 전원 공급시간에서 부상시간이 4분이면 큰 플러는 많이 부상하기 때문에 대부분의 탁도가 제거되는 것으로 나타났고, 나머지 10여분의 부상시간동안 부상하지 못한 잔류 미세기포에 의해 kaoline 입자가 제거되는 것으로 관찰되었다.

전원 공급시간이 5분으로 증가하면서 전기분해에 의해 발생한 응집제가 kaoline과 반응하기에 충분한 양이 생성되어 전기응집 공정이 적절히 운전되고 발생하는 기포의 양도 증가하여 전기부상 공정도 적절히 운전되기 때문에 1차 처리인 전기응집/부상에 의한 탁도 제거율이 높고, 전원 공급에 의한 기포발생량이 많아 잔류 기포도 많이 존재하는 2차 처리인 잔류 기포에 의한 부상 공정에서의 탁도 제거율도 높은 것으로 판단되었다. 전원 공급시간 5분과 6분의 경우 전원 공급시간동안 초기 탁도 제거율만 차이내고, 잔류 기포에 의한 탁도 제거율은 차이가 나지 않아 5분의 전원 공급시간이 본 실험에서 최적의 전원공급 시간인 것으로 판단되었다.

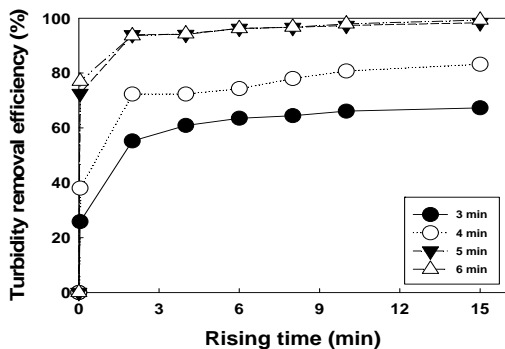


Fig. 2. Effect of power supply time on turbidity removal of kaoline (Current, 0.40 A; Tap-water; Conductivity, 223-232 μ S/cm; pH, 6.75).

3.2. 탁도 제거율에 미치는 전류의 영향

전류는 전기응집 공정에서 양극에서 발생될 수 있

는 금속 이온의 생성량과 기포발생량에 영향을 미치기 때문에 전기응집 공정에서 가장 중요한 인자 중의 하나이다(Chen, 2004; Chou et al., 2010). Kaoline 제거에 대한 전류의 영향을 고찰하기 위하여 탁도 400 NTU의 시험수를 대상으로 알루미늄 전극에 인가되는 전류를 0.15 A-0.40 A로 변화시켜 실험하여 Fig. 3에 나타내었다. 5분의 전류 공급시간에서 전류가 0.15 A에서 0.30 A로 증가됨에 따라 초기 탁도 제거율이 26.8%에서 68.5%로 증가하였다. 0.30 A에서 0.40 A 구간에서는 전원 공급을 끊은 직후, 탁도 제거율은 68.5%에서 69.2%로 차이하지 않았다. 모든 인가 전류에서 1차 전기응집/부상 공정이 끝난 후 2분의 부상시간 이후 대략 17-26% 정도의 제거율 증가가 나타났다. 그러나 2분의 부상시간 이후 15분까지 부상시간이 증가하면 초기 인가 전류가 낮은 경우 추가로 제거되는 탁도가 높은 것으로 나타났다(0.15 A와 0.20 A의 경우 각각 18.3%와 12.8%의 탁도 제거율 증가). 반면 0.35 A와 0.40 A의 경우 3.9%와 3.8%로 나타나 초기 인가 전류가 낮을수록 2차 부상시간동안 제거되는 잔류 탁도가 많은 것으로 나타났다. 전류가 높은 경우는 발생하는 응집제 농도와 기포 발생량이 많기 때문에 1차 전기응집/부상 공정에서 탁도가 많이 제거된 후 2분의 2차 부상 공정에서도 잔류한 다량의 기포가 대부분의 탁도를 제거하기 때문에 2분-15분의 부상시간에서는 탁도 제거율이 낮은 것으로 판단되었다. 초기 탁도 제거율이 큰 차이를 보이지 않았던 0.30 A~0.40 A의 경우 0.35 A와 0.40 A는 탁도가 제거되는 경향은 유사하게 나타났으나, 0.30 A의 경우 2차 부상부터 제거율이 낮아졌다. 이는 발생한 응집제 양이 kaoline과 반응하기에 모자랐을 수도 있고, 낮은 전류로 인해 발생한 기포의 양이 적어 2차 부상 때 잔류 탁도를 부상시키지 못하였을 수도 있기 때문으로 판단되었다. 이 현상에 대해 정확한 규명을 위해서는 알루미늄 전극에서의 기포발생량, 기포크기, 알루미늄 용해에 대한 추가 연구가 필요한 것으로 판단되었다. 0.35 A와 0.40 A의 경우 초기의 전기응집/부상과 2차 부상에 의한 처리율이 거의 유사하게 나타나 최적 전류가 존재하며, 최적 전류는 0.35 A인 것으로 판단되었다. 추후 실험은 전원 공급시간을 5분, 전류를 0.35 A로 유지한 조건에서 실험하였다.

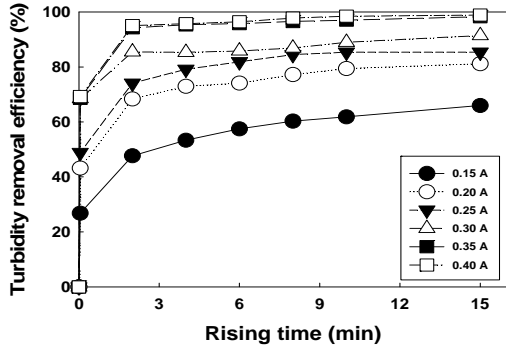


Fig. 3. Effect of current on turbidity removal of kaoline (Power supply time, 5 min; Tap-water, pH 6.68; Conductivity, 225-230 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

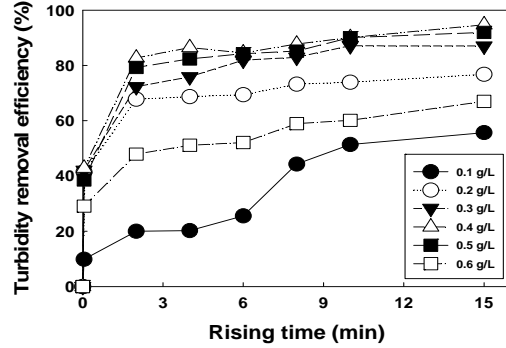


Fig. 4. Effect of NaCl concentration on turbidity removal of kaoline (Current, 0.35 A; Power supply time, 5 mins; Distilled water; pH 6.70).

3.3. 탁도 제거율에 미치는 전해질 농도와 전해질 종류의 영향

난분해성 물질의 제거나 소독 분야에서 사용하는 전기화학 공정은 보통 전해질로 NaCl을 사용하고 있다(Merzouk et al., 2009). 전기응집 공정에 NaCl과 같은 전해질의 사용은 전기전도도를 높여 일정한 전류 조건에서 전압을 줄여 에너지 사용량도 줄여 주는 역할을 한다(Park, 2006). 수돗물에 있는 이온들의 영향을 받지 않기 위해 1차 증류수에 NaCl을 첨가하여 전해질 농도의 영향을 고찰하였다. Fig. 4에 전원 공급 시간 5분, 전류 0.35 A으로 유지한 조건에서 NaCl 농도를 0.1 g/L-0.6 g/L로 변화시켜 실험을 하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 NaCl 첨가량이 많아질수록 소모되는 전력은 감소하는 것으로 나타났으며, 전기전도도는 증가하는 것으로 나타났다. NaCl 첨가량은 직선적이지만, 이에 따른 전기전도도는 지수적으로 증가하는 것으로 나타나 관계식으로 표현하였다. 전기전도도(y)의 경우는 NaCl 첨가량(x)이 증가함에 따라 아래 식(1)과 같이 지수형으로 나타났으며, R^2 은 0.9854로 나타났다.

$$y = 152.9e^{3.2771x} \quad (1)$$

Fig. 4에서 보듯이 NaCl 농도가 0.1 g/L에서 0.4 g/L로 증가하면서 초기 탁도 제거율이 증가하였다. NaCl 농도가 0.2 g/L인 경우 0.1 g/L보다 훨씬 높은 초기 탁도 제거율을 나타내었으나 0.3 g/L부터 초기 탁도 제거율의 증가가 둔화되었다. 0.4 g/L의 NaCl 첨가량에서 가장 높은 최종 탁도 제거율을 보였으며, 0.5 g/L는 0.4 g/L와 비슷하거나 약간 낮은 최종 탁도 제거율을 보였다. 0.6 g/L의 NaCl 첨가량에서는 최종 탁도 제거율이 0.2 g/L보다 낮게 나타났다. NaCl 0.5 g/L 경우는 부상시간 15분 때 측정된 최종 탁도는 32.8 NTU 이었고 탁도 제거효율은 91.9%로 나타났으며, NaCl 0.6 g/L에 최종 탁도는 135 NTU, 제거효율은 67%로 나타났다.

전기응집 실험시 NaCl 첨가량이 증가하면 CI도 많이 발생한다(Keshmirizadeh et al., 2011). 용액 중에 CI⁻ 농도가 높으면 전극의 부동태화(passivation) 층을 파괴하고 전극에 국부적인 부식을 시키는데 특히 Al, Fe 등을 비롯한 용해성 전극이 비교적으로 큰 영향을

Table 1. Change of electric conductivity and power with NaCl dosage

NaCl dosage (g/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
Electric Conductivity ($\mu\text{m}/\text{cm}$)	213	315	401	526	726	1212
Power (W)	4.375	2.87	2.205	1.785	1.61	0.92

받는 것으로 알려져 있다(Chou et al., 2010). 그러므로 NaCl 첨가량이 증가함에 따라 전극의 부동태화를 방지하고 금속 양이온 용해를 증진시켜 탁도 제거율이 증가한 것으로 판단되었다. 그러나 전해질 농도가 증가하면 Table 1에 나타낸 바와 같이 같은 전력이 감소한다. Kim and Park(2007)는 전해질 농도가 증가하면 기포 크기가 20%정도 증가하였다고 보고하였다. 또한 Zheng et al.(2015)은 전해질 농도가 증가함에 따라 작은 크기의 기포와 평균 크기와 유사한 크기의 기포 분포가 줄어들고 큰 크기의 기포 분포가 증가하여 평균 기포 크기가 커진다고 보고하였다. 이는 비교적 균일한 기포 크기분포를 가지고 기포 크기가 작기 때문에 기포-입자 충돌효율이 높은 전기분해 방식의 기포 발생법의 특징과 장점을 충분히 이용할 수 없게 된다(Lee, 2004; Yoon, 2005) 따라서 NaCl 농도 증가는 긍정적인 효과와 부정적인 효과가 동시에 존재하고 어느 범위를 넘어서면 부정적인 효과가 더 커지기 때문에 일정 농도이상의 전해질 농도에서 더 이상의 탁도 제거율이 증가하지 않고 임계치를 넘어가면 탁도 제거율이 감소하는 이유라고 판단되었다. 0.6 g/L의 NaCl 첨가량에서 낮은 제거효율을 고찰하기 위하여 반응기에서 일어나는 kaoline과 응집제로 이루어진 플럭의 부상현상을 육안 관찰하였다. NaCl 0.5 g/L 이상에서 반응기에 난류 현상이 관찰되어 생성된 플럭이 균일하게 규칙적으로 부상하지 않았다. 위의 사실을 확인하기 위하여 동일한 반응기에서 Al 전극을 이용한 기포 발생에서 기포 발생량을 측정된 결과 NaCl 농도에 따라 거의 변화가 없는 것으로 나타났다(Lucero et al., 2017). NaCl 첨가량에 따른 기포의 크기를 측정된 결과 NaCl 0.1 g/L에서 평균기포 크기는 46.8 μm , 0.5 g/L에서는 47.3 μm , 1 g/L에서는 57.4 μm 로 나타나 NaCl 농도가 증가할수록 기포 크기가 증가하는 것으로 나타났다. 0.6 g/L 이상에서는 큰 기포로 인하여 플럭이 깨어지고 플럭이 부상하는 것을 방해하기 때문에 처리율이 크게 떨어진 것으로 판단되었다. 위의 결과를 종합해보면 기포 크기, 기포 발생량, 난류 현상 중에서 기포 발생량과 난류 현상이 NaCl 첨가량 증가에 따른 최적 부상에 영향을 주는 인자인 것으로 판단되었다.

비슷한 탁도 제거율을 보인 NaCl 0.4 g/L과 0.5 g/L

의 소비 전력은 1.785 W와 1.61 W로 비슷하고, NaCl 0.4 g/L 경우 탁도 제거율은 NaCl 0.5 g/L보다 약 4% 높기 때문에 최적 NaCl 농도는 0.4 g/L로 나타났다.

그러나 Fig. 3의 수돗물(전기전도도, 225 ~ 230 $\mu\text{S}/\text{cm}$)을 사용하고 0.35 A인 조건에서 최종 탁도 제거율은 98.3%를 나타내었으나, 증류수에 NaCl을 첨가한 경우 실험한 모든 NaCl 농도에서 전원 공급시간동안의 탁도 제거율과 최종 탁도 제거율이 수돗물을 사용한 경우보다 낮은 결과를 나타내었다. 수돗물의 전기전도도와 유사한 NaCl 첨가량은 식(1)에서 구한 결과 약 0.125 g/L로 나타났다. Fig. 4에서 0.1 g/L와 0.2 g/L의 탁도 제거율 결과로 유추해볼 때 총 탁도 제거율은 60%를 넘지 않을 것으로 예측되었다.

따라서 같은 전기전도도를 가지더라도 전해질 종류에 따라 탁도 제거율이 달라진다고 판단되어 같은 전기전도도를 가지면서 다른 종류의 전해질이 탁도 제거율에 미치는 영향을 고찰하였다. 수돗물의 전기전도도를 기준으로 수돗물과 같은 전기전도도를 가지도록 음이온이 Cl⁻와 SO₄²⁻이고, 양이온이 1가인 Na⁺, 2가인 Ca²⁺, Mg²⁺인 NaCl, CaCl₂, MgSO₄, Na₂SO₄ 4종류의 전해질을 각각 첨가한 증류수와 수돗물을 선택하여 kaoline 탁도 제거율에 미치는 전해질 종류의 영향을 실험하였다. 이때 각 전해질의 전기전도도는 각각 226, 226, 229, 227, 229 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다. Fig. 5에서 보듯이 최종 kaoline의 탁도 제거율 순서는 수돗물 > CaCl₂ > MgSO₄ > NaCl > Na₂SO₄의 순서로 나타났다. Na₂SO₄과 NaCl 경우 전원 공급시간 동안의 탁도 제거율은 매우 낮은 것으로 나타났으며, 부상공정에서 지속적으로 탁도 제거율이 증가하는 것으로 나타나 다른 전해질과는 다른 양상을 보였다. 본 실험에서 양이온의 경우 1가의 양이온인 Na가 존재하는 전해질의 처리율이 낮은 것으로 나타났고, 음이온의 경우 Cl⁻을 가진 전해질이 SO₄²⁻보다 높은 탁도 제거율을 보이는 것으로 나타났다.

수중에서 전기분해에서 생성되는 응집제의 수중에 존재하는 양이온과 음이온도 kaoline 제거에 영향을 미치는 것으로 나타났다. MgSO₄, CaCl₂의 경우 전원 공급시간동안 일정 부분의 탁도가 제거되고 부상시간 동안 추가 제거되는 양상이 수돗물과 비슷하였으나 초기 탁도 제거율과 최종 탁도 제거율 모두 수돗물보다

낮게 나타났다. CaCl₂가 MgSO₄보다 탁도 제거에 유리한 것으로 나타나 Na₂SO₄과 NaCl 경우처럼 음이온으로 Cl을 가진 전해질의 탁도 제거율이 높은 것으로 나타났다. 수돗물은 증류수에 다른 전해질을 첨가한 것보다 전원 공급시간 동안 높은 탁도 제거율을 보였으며, 최종 탁도 제거율도 가장 높았다.

Chen(2004)은 용액에 존재하는 염화물 이온(Cl⁻)은 부동태화를 일으키는 음이온(HCO₃⁻, SO₄²⁻)의 부작용을 감소시킨다고 하였다. Chou et al.(2010)은 Cl⁻은 다른 음이온과는 다르게 부동태화를 방지하는 역할을 하여 전류의 흐름에 긍정적인 영향을 보인다고 하였다. 양이온과 음이온의 연구와 타 연구자의 결과를 종합해보면 음이온으로 Cl⁻, 양이온으로 2가인 Ca²⁺가 존재하는 CaCl₂의 탁도 제거율이 높다고 판단되었다. 그러나 CaCl₂과 같은 전기전도도를 가지는 수돗물의 경우 CaCl₂보다 20%이상 높은 제거율을 보여 다른 이유가 있는 것으로 판단되어 수돗물의 양이온과 음이온 성분을 분석하였다.

시험수로 사용한 수돗물의 양이온과 음이온을 분석하여 Table 2에 나타내었다. 수돗물은 다양한 양이

온과 음이온이 공존하는 것으로 나타났다. Merzouk (2009)는 용액 중에 다양한 양이온이 공존하면 여러 종류의 수산화물을 생성할 수 있으며, 단일 양이온에 의해 생성되는 단일 수산화물보다 탁도와 증금속의 제거효율이 높았다고 하였다. 또한 증류수는 알칼리도가 없는데 수돗물에는 알칼리도가 있기 때문에 알칼리도는 응집공정에 영향을 미친다고 하였다. 이를 확인하기 위하여 증류수에 NaHCO₃을 첨가해서 알칼리도(as CaCO₃)를 0, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L의 시험수를 만들어 알칼리도가 kaoline 제거에 미치는 영향을 실험하였다(Fig. 6). 알칼리도가 있는 조건이 증류수에 비해 탁도 제거율이 훨씬 높게 나타났다. 알칼리도가 50 mg/L에서 200 mg/L로 증가됨에 따라 탁도 제거율이 증가하였으며, 알칼리도 200 mg/L 이상에서 탁도 제거율은 변화가 없는 것으로 나타났다. 일정 농도의 알칼리도가 존재하기까지 탁도 제거율은 증가하지만 일정 농도 이상의 알칼리도에서는 알칼리도의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 일반적으로 수돗물에는 알칼리도가 존재하고, 다양한 종류의 양이온이 존재하기 때문에(Naver Wikipedia, 2016) 증류수에 동일한 전기전도도를 가지는 단일 전해질보다 탁도 제거율이 높다고 판단되었다. 본 연구에서 순수한 알칼리도의 영향을 고찰하였으며, 수돗물의 알칼리도는 측정하지 못하였다. 이온과 알칼리도 및 탁도 제거율의 상관관계는 향후 정밀하게 고찰할 필요가 있다고 판단되었다.

3.4. 탁도 제거율에 미치는 pH의 영향

전기응집 공정에서 전기응집 메커니즘에 영향을 미치는 인자는 처리수의 화학적 특성과 전기전도도 및 처리수 중의 미세입자나 콜라이드 물질의 특성과 농도 등 여러 화학적 요인이 있다(Mollah et al., 2001). 수용액의 초기 pH도 알루미늄 전극을 이용한 전기응집 성능에 영향을 줄 수 있는 인자 중의 하나이다

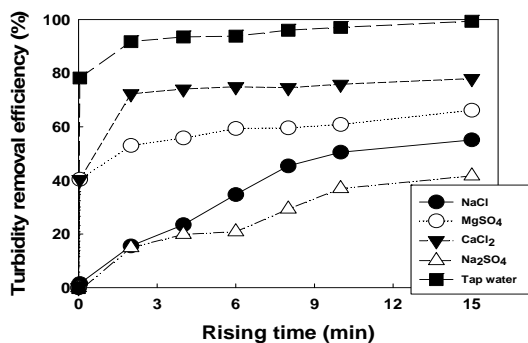


Fig. 5. Effect of kinds of electrolyte on turbidity removal of kaoline (Current, 0.35 A; Power supply time, 5 mins; Conductivity, 226-229 μS/cm; pH, 6.68~6.71).

Table 2. Analysis of kinds and concentration of cation and anion in the tap water of Catholic University of Daegu

Cation (mg/L)					Anion (mg/L)	
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
22.12	5.110	13.56	3.270	0.019	21.38	21.67

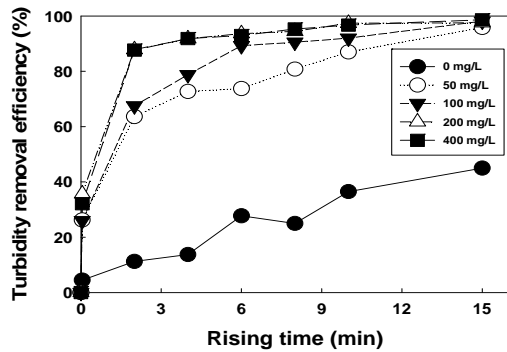


Fig. 6. Effect of alkalinity (as CaCO_3) on turbidity removal of kaoline (Current, 0.35 A; Power supply time, 5 mins; pH, 6.68~6.71).

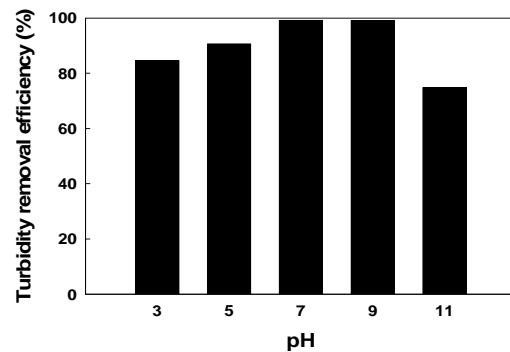


Fig. 7. Effect of pH on turbidity removal of kaoline (Current, 0.35 A; Power supply time, 5 min; Tap water).

(Lin and Chen, 1997; Idil et al., 2009; Solak et al., 2009).

Kaoline 제거에 대한 pH의 영향을 고찰하기 위하여 수돗물에 0.1 M HCl, 0.1 M NaOH를 사용하여 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 조절하였다. Fig. 7에서 보듯이 pH 3에서 pH 11까지 탁도 제거율은 각각 84.6%, 90.6%, 99.1%, 99%, 74.9%이었고 pH가 3에서 7까지 증가함에 따라 탁도 제거율이 증가한 것으로 나타났으며, pH 7과 9는 거의 비슷하였으며 pH 11에서 가장 낮은 탁도 제거율을 나타냈다.

3.5. 탁도 제거율에 미치는 알루미늄 전극 형태의 영향

탁도 제거율에 대한 전극 형태의 영향을 고찰하기 위하여 메시형과 평판형으로 전극의 형태가 다를 때의 탁도 제거 성능에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타냈다. 메시형 알루미늄 양극을 이용한 탁도 제거율은 평판형 양극보다 높은 것으로 나타났다. 전원공급을 끊은 직후 메시형 전극의 탁도 제거율은 68.3%이었으며, 평판형의 경우 40.2%로 나타났다. 15분의 부상시간 동안 메시형과 평판형 전극의 탁도 제거율은 7.8~8.9%으로 지속적으로 차이가 나타났다. 평판형 전극의 탁도 제거 성능이 낮은 이유를 파악하기 위하여 전극 사이에서 생성하는 기포를 관찰하였다. 평판형 전극의 경우 전원공급시 양극과 음극 사이에서 발생한 기포 중에서 일부 큰 기포가 발생하는 것으로 나타났다. 이는 전극 표면에서 큰 기포가 발생하는 것이 아

니라 발생한 기포가 쉽게 빠져나가지 못하고 blocking 되고 기포가 합체되어 기포가 커진 것으로 판단되었다. 이들 큰 기포로 인해 평판형 전극을 사용한 공정의 제거율이 낮다고 판단되었다. 또한 메시형 전극의 경우 전류가 고정된 상태에서 인가되는 전압은 12.3 V로 일정하게 나타났다. 반면 평판형 전극의 경우 고정된 전류에서 전압이 12.3 V에서 22.9 V까지 변동되는 것이 관찰되었다. 이 현상은 기포의 blocking 현상이 발생할 때 발생하였으며, 전극 사이에 blocking된 기포의 양이 많아지면 기포 때문에 전류의 흐름이 원활하지 못하여 전압이 상승하는 것으로 판단되었다. 기포로 인하여 변동 전압이 인가될 경우 전원공급기나 전극에 영향을 미칠 수 있고, 에너지의 소비량도 증가

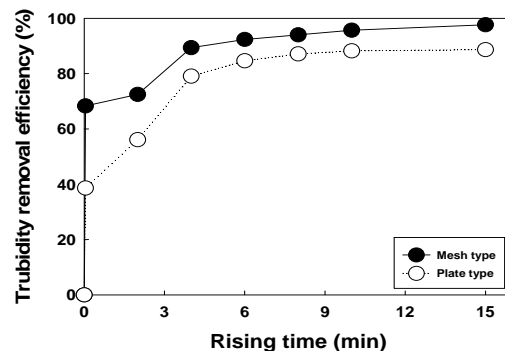


Fig. 8. Effect of electrode type on turbidity removal of Kaolin (Current, 0.35 A; Power supply time, 5 min; Tap-water; Conductivity, 229-231 $\mu\text{S}/\text{cm}$; pH, 6.73).

할 수 있기 때문에 탁도 제거율, 에너지 소비량 및 공정의 안정성을 고려하면 메시형 전극이 평판형보다 우수한 것으로 판단되었다.

4. 결론

본 연구는 전기응집/부상 공정에서 메시형 알루미늄 전극을 이용하여 전원 공급시간, 전류, 전해질 농도, 전해질 종류, pH 변화에 따라 최적 운전조건을 고찰하였고, 평판형 알루미늄 전극과 탁도 제거율을 비교한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1) 전원 공급시간이 5분인 경우 알루미늄 응집제가 kaoline과 반응하기에 충분한 양이 생성되고, 발생하는 기포의 양도 증가하여 전기응집/부상 공정이 적절히 운전되기 때문에 1차 처리인 전기응집/부상에 의한 탁도 제거율이 높고, 기포발생량이 많아 2차 처리인 잔류 기포에 의한 부상 공정에서의 탁도 제거율도 높은 것으로 판단되었다.

2) 모든 인가 전류(0.15-0.40 A)에서 1차 전기응집/부상 공정이 끝난 후 2분의 부상시간 이후 대략 17~26% 정도의 제거율 증가가 나타났다. 초기 인가 전류가 낮을수록 2차 부상시간동안 제거되는 잔류 탁도가 많은 것으로 나타났다. 초기 인가 전류가 높은 경우는 발생하는 응집제 농도와 기포발생량이 많기 때문에 1차 전기응집/부상 공정에서 탁도가 많이 제거된 후 2분의 짧은 부상 시간에서도 최종 탁도 처리율이 높게 나타났다. 최적의 인가 전류는 0.35 A로 나타났다.

3) NaCl 농도가 0.1 g/L에서 0.4 g/L로 증가하면서 탁도 제거율이 증가하였으나, 0.5 g/L 이상에서 반응기에 난류 현상이 발생하여 규칙적으로 부상되지 않고, 큰 기포의 발생으로 인하여 부상이 방해받아 탁도 제거율이 떨어진 것으로 나타났다.

4) 같은 전기전도도를 가지는 수돗물과 증류수에 NaCl을 첨가한 시험수의 경우 수돗물의 탁도 제거율이 높게 나타나 같은 전기전도도를 가지는 4종류의 전해질을 첨가한 kaoline 탁도 제거율에 미치는 전해질 종류의 영향을 고찰한 결과 탁도 제거율은 수돗물 > CaCl₂ > MgSO₄ > NaCl > Na₂SO₄의 순서로 나타났다. 수돗물 경우 다양한 양이온이 포함되어 있고, 알칼리도가 존재하기 때문에 응집반응을 잘 이루어져 탁

도 제거율이 높은 것으로 판단되었다.

5. 중성 부근의 pH의 경우 탁도 제거율이 높은 것으로 나타났다. 전극 형태에 대한 탁도 제거율과 에너지 소비량을 비교하여 mesh 형 Al 양극은 plate 형 Al 양극보다 우수한 것으로 나타났다.

REFERENCES

- Alam, R., 2015, Fundamentals of electro-flotation and electrophoresis and applications in oil sand tailings management, Doctor Dissertation, University of Western Ontario, Ontario, Canada.
- Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Vardar, B., Tünay, O., 2009, Electrocoagulation of simulated reactive dye bath effluent with aluminum and stainless steel electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 164(2-3), 1586-1594.
- Chen, G. H., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Puri. Technol.*, 38(1), 11-41.
- Chou, W. L., Wang, C. T., Huang, K. Y., 2010, Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation, *Desalination*, 251(1-3), 12-19.
- Elabbas, S., Ouazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M. S., Pons, P. M. N., Lapicque, F., Leclerc, J. P., 2016, Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode, *J. Hazard. Mater.*, 319, 66-77.
- Gao, P., Chen, X., Chen, F., Chen, G., 2005, Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter, *Sep. Puri. Technol.*, 43, 117-123.
- Gao, S. S., Yang, J. X., Tian, J. Y., Ma, F., Tu, G., Du, M. A., 2010, Electro-coagulation - flotation process for algae removal, *J. Hazard. Mater.*, 177(1-3), 336-343.
- Han, S. H., Chang, I. S., 2011, Fluoride and nitrate removal in small water treatment plants using electro-coagulation, *J. Kor. Soc. Water Waste.*, 25(5), 767-775.
- Keshmirizadeh, E., Yousefi, S., Rofouei, M. K., 2011, An Investigation on the new operational parameter effective in Cr (VI) removal efficiency: A Study on electrocoagulation by alternating pulse current, *J.*

- Hazard. Mater., 190(1-3), 119-124.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2007, Study on bubble generation and size by dimensionally stable anode in electroflotation process, *J. Kor. Environ. Sci.*, 16(10), 1189-1196.
- Kim, J. H., Yun, C. K., Lee, K. R., Oh, Y. K., Yeom, I. T., 2005, The optimization of sewage sludge solid-liquid separation using electroflotation (EF), *Kor. J. Civ. Eng.*, 10, 404-407.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Can, O. T., Bayramoglu, M., 2006, Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 132(2-3), 183-188.
- Lee, J., 2004, Thickening of WPT sudge by flotation, Ms. Dissertation, Seoul National University, Seoul, Korea.
- Lin, S. H., Chen, M. L., 1997, Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Res.*, 31(4), 868-876.
- Liu, J. X., Zhu, Y., Tao, Y. J., Zhang, Y. M., Li, A. F., Li, T., Sang, M., Zhang, C. W., 2013, Freshwater microalgae harvested via flocculation induced by pH decrease, *Biotechnol. Biofuels.*, 6, 98.
- Lucero, A., Kim, D. S., Park, Y. S., 2017, Parameter optimization for cost reduction of microbubble generation by electrolysis, *J. Environ. Sci. Int.*, 26(3), In press.
- Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Chibane, M., 2009, Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation - electroflotation technique: A Case study, *J. Hazard. Mater.*, 164(1), 215-222.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., Cocke, D. L., 2001, Electrocoagulation (EC) — science and applications, *J. Hazard. Mater.*, 84(1), 29-41.
- Moreno-Casillasa, H. A., Cocke, D. L., Gomesa, J. A. G., Morkovskiy, P., Pargac, J. R., Peterson, E., 2007, Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Sep. Purif. Technol.*, 56(2), 204-211.
- Naver Wikipedia, 2016, <http://terms.naver.com/entry.nhn?docId=2699804&cid=51610&categoryId=51610>
- Park, Y. H., Han, M. Y., Ahn, H. J., Her, C. W., 2003, Characteristics of sludge thickening by electro-flotation, *Spring Proceeding of Kor. Soc. Environ. Eng.*, 271-274.
- Park, Y. S., 2010, Turbidity treatment of TiO₂ wastewater by electrocoagulation/flotation process, *J. Kor. Environ. Sci.*, 19(1), 89-96.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2009, Effect of operation parameter the removal of Rhodamine B by electrocoagulation/floating process, *Proceedings of the Kor. Environ. Sci. Soc. Conf.*, 5-7.
- Sadeddin, K., Naser, A., Firas, A., 2011, Removal of turbidity and suspended solids by electro-coagulation to improve feed water quality of reverse osmosis plant, *Desalination*, 268(1), 204-207.
- Sari, M. A., Chellam, S., 2015, Mechanisms of boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum electrocoagulation, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 458, 103-111.
- Shuman, T. R., Mason, G., Reeve, D., Schacht, A., Goodrich, A., Napan, K., Quinn, J., 2016, Low-energy input continuous flow rapid pre-concentration of microalgae through electro-coagulation - flocculation, *Chem. Eng. J.*, 297(1), 97-105.
- So, J. H., Choi, S. I., Cho, C. H., 2002, A Study on the treatment of soil flushing effluent using electroflotation, *J. Soil Groundwater Environ.*, 7(3), 79-84.
- Solak, M., Kılıç, M., Hüseyin, Y., Şencan, A., 2009, Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems, *J. Hazard. Mater.*, 172(1), 345-352.
- Song, J. M., Han, M. Y., Chung, T. H., 2001, The effect of coagulation time on the turbidity removal efficiency, *J. Kor. Soc. Water Waste.*, 15(1), 50-57.
- Uduman, N., Qi, Y., Danquah, M. K., Hoadley, A. F. A., 2010, Marine microalgae flocculation and focused beam reflectance measurement, *Chem. Eng. J.*, 162(3), 935-940.
- Wu, J. H., Liu, J. X., Lin, L. F., Zhang, C. W., Li, A. F., Zhu, Y., Zhang, Y. M., 2015, Evaluation of several flocculants for flocculating microalgae, *Bioresour. Technol.*, 197, 495-501.
- Yoon, C. G., 2005, The optimization of sewage sludge solid-liquid separation using electroflotation (EF), Ms. Dissertation, Sungkyunkwan University, Seoul, Korea.
- Zheng, C., Park, Y. S., Kim, D. S., 2015, Bubble size of the electric floating process using Ti electrode, *Proceedings of the Kor. Environ. Sci. Soc. Conf.*, 24, 115.