

전기분해에 의한 고농도 유기물질 제거 특성

길대수 · 이병현 · 이제근

부경대학교 환경공학과

(1999년 7월 14일 접수, 1999년 10월 29일 채택)

Removing High Concentration Organic Matters by Using Electrolysis

Dae-Soo Gil · Byung-Hun Lee · Jea-Keun Lee

Dept. of Environmental Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

Organic removal from synthetic wastewater by electrochemical methods was investigated with various operating parameters, such as current density, retention time, electrode gap and $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ ratio. In electrolysis, dioxide iridium coated titanium (IrO_2/Ti) and stainless steel plate were used for anode and cathode respectively.

The COD_{Cr} removal efficiencies between plate type anode and net type anode were about same effect, but electrolytic power using net type anode is low than plate type anode. The $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ ratio was about 1.5 $\text{kgCl}^-/\text{kgCOD}_{\text{Cr}}$ when organic removal obtained 70 %, $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ ratio needs 2.2 $\text{kgCl}^-/\text{kgCOD}_{\text{Cr}}$ so as to organic completely remove. The removal efficiency of organics increased with current density, retention time and $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ ratio, but decreased with increasing electrode gap. The relationship of operating conditions and COD_{Cr} removal efficiencies are as follows.

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\%) = 80.0360 (\text{Current density})^{0.4451} \times (\text{HRT})^{0.8102} \times (\text{Gap})^{-0.4915} \times (\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}})^{0.5805}$$

There existed a competition between the removals for COD_{Cr} and ammonium during electrolysis. the removal of ammonium was shown to be dominant and COD_{Cr} removal was low. But COD_{Cr} removal was raised as addition of alkalinity.

Key Words : Electrolysis, Organics Oxidation, Current Density, $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ Ratio

요 약 문

합성폐수의 전기분해에 의한 전류밀도, 체류시간, 전극간격 및 $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 비에 대한 유기물질 제거 특성을 조사하기 위한 실험을 수행하였다. 양극판은 티타늄에 이산화이리듐을 전착한 Ti/IrO_2 극판으로 하였으며, 음극판은 스테인리스 스틸판을 사용하였다.

판형태와 망형태의 전극을 사용한 경우 COD_{Cr} 제거율은 비슷하게 나타났으나, 전력비는 판형태보다 망형태의 전극에서 저렴한 것으로 나타났다. COD_{Cr} 제거율 70 %를 얻는데 소요되는 $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 비는 약 $1.3 \text{ kgCl}^-/\text{kgCOD}_{\text{Cr}}$ 으로 나타났으며, COD_{Cr} 을 완전히 제거하는데 약 $2.2 \text{ kgCl}^-/\text{kgCOD}_{\text{Cr}}$ 이 필요하였다. 유기물질의 제거는 전류밀도, 체류시간 및 $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 비에 따라 높게 나타났고, 전극간격에는 반비례하였으며, 운전인자와 제거율과의 관계는 아래와 같이 나타났다.

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\%) = 80.0360(\text{Current density})^{0.4451} \times (\text{HRT})^{0.8102} \times (\text{Gap})^{-0.4915} \times (\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}})^{0.5805}$$

유기물질과 질소를 동시에 전기분해할 경우 두 물질의 산화는 경쟁관계에 있으며, 암모니아성 질소를 산화하는데 우선적으로 작용하여 유기물질의 제거는 낮아지지만, 알칼리도 첨가에 의해 유기물질 제거가 증가하였다.

주제어 : 전기분해, 유기물질 제거, 전류밀도, $\text{Cl}^-/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 비

1. 서 론

전기분해에 의한 폐수처리는 침출수 등의 난분해성 유기물질¹⁻³⁾과 폐놀, 시안 등의 유해물질이 함유된 폐수^{4,5)} 등, 많은 종류의 폐수에 처리 가능성이 연구되었다.

전기화학적인 수처리 방법은 철이나 알루미늄을 전극으로 사용한 전기응집과 불용성 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)을 사용한 전기분해로 구분할 수 있다. 전기응집은 철이나 알루미늄을 양극판으로 사용하면 Al^{3+} 나 Fe^{3+} 으로 이온화되는 양극 반응(anodic semi-reaction)이 일어나면서 용해되어 나온 알루미늄 이온이나 철 이온과 응집 반응하여 침전되거나 전기반응중에 생성되는 수소 또는 염소가스에 의해 부상되어 고액분리가 일어난다. 이러한 전기응집의 경우 응집 침전된 슬러지의 처리와 극판 손실에 따른 전극판 교체가 필요한 단점이 있다. 전기분해에 의한 폐수처리는 전극표면에서 전자의 이동에 의해 오염물이 파괴되는 직접 분해와 수용액 중에서 발생하는 산화력이 강한 중간 생성물에 의해 오염물이 산화 분해되는 간접 분해로 구분된다⁶⁾. 또한 전기분해 장치의 크기에 비해 처리능력

이 뛰어나고 반응의 제어가 용이하며, 부하변동 및 수온변동에 강하고 침출수 등에 함유된 난분해성 유기물질의 독성을 파괴하는데 효과적이다.

전기분해에 의한 폐수처리는 국내·외에서 많이 연구되고 있으나, 국내에서의 전기분해에 대한 연구는 철이나 알루미늄을 이용한 전기응집 또는 전기부상에 의한 처리가 대부분이며 적정 운전조건이 명확히 설정되지 않고 있다. 따라서 본 연구는 불용성 극판을 사용한 전기분해 장치를 이용하여 유기물질의 처리 특성을 파악하고, 전류밀도, 체류시간, 극판 간격 및 염소이온 농도 등의 운전조건에 따른 처리 특성을 파악하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 전기분해 반응조, 전류 공급 장치 및 폐수의 흐름은 Fig. 1에 나타내었다. 전기분해 반응조는 아크릴을 이용하여 높이는 45 cm로 하고 내부면적을 $10 \times 5.4 \text{ cm}^2$ 으로 제작하여 전체 용

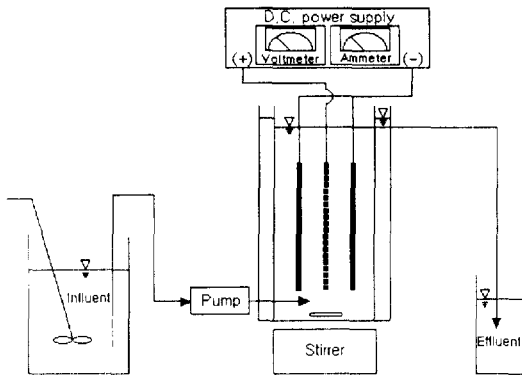


Fig. 1. A schematic diagram of electrolytic cell.

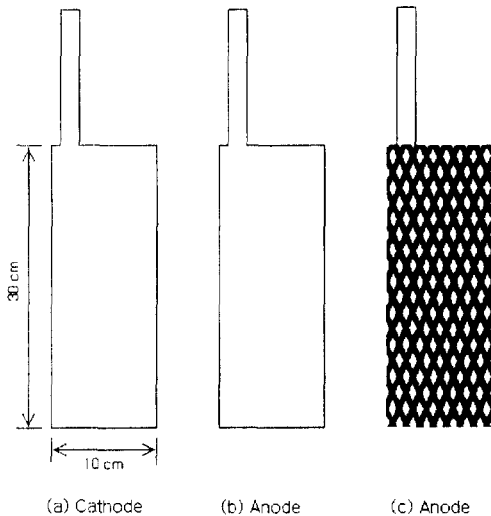


Fig. 2. Diagram of electrode.

적 3.1 L 중 유효부피를 2.5 L로 하였다. 폐수의 유입은 정량펌프를 사용하여 상향류로 극판 사이를 통과하도록 하였으며, 반응시간별로 유량을 조절하였다. 극판 아래 폐수 유입부분을 10 cm로 두고 자석 교반기를 이용하여 혼합하였다. 전력 공급은 최대전압 30 Voltage, 전류 30 Amper의 D. C. power supply를 사용하여 전압기를 조절하여 필요한 전류 밀도에 따른 전류를 공급하였다.

양극판(Anode)은 염소가스 발생 및 극판의 전자 방출로 유발되는 극판 부식을 방지하기 위해 티타늄(Ti)에 이산화이리듐(IrO_2)을 전착한 불용성 극판(Dimensionally Stable Anode, DSA)으로 하였으며, 음극판(Cathode)은 스테인리스 스틸판을 사

용하였다. 각 극판의 구조는 Fig. 2에 나타내었다. 0.1 cm 두께의 양극과 음극판의 면적은 300 cm^2 ($10 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$)로 제작하였다. 두 종류의 양극판은 (b)형의 경우 음극과 접하는 유효면적이 600 cm^2 였으며 (c)형의 경우는 망 형태로 유효면적이 100 cm^2 의 극판을 사용하여 동일한 전류밀도에서 낮은 전류를 공급하였을 때의 효과를 조사하였다. 음극판은 2개의 판을 양극을 중심으로 마주보게 설치하였다. 전극판의 간격을 5 mm에서 25 mm까지 5 mm 간격으로 변화시킬 수 있도록 반응조 측면에 1 mm의 홈을 파서 제작하였다.

2.2. 실험방법

전기분해에 의한 폐수처리 실험은 운전인자에 따른 처리 특성과 유기물질 제거에 미치는 각 인자의 영향을 조사하기 위해 연구를 진행하였다. 우선 운전인자로 전류밀도, 반응시간, 전극간격 등을 선정하여 조건을 변화하였으며, 유기물질에 대한 염소이온 첨가비를 달리하여 각 운전인자의 변화에 따른 유기물질의 제거 특성을 비교하였다. 또한 염소이온 및 전기분해의 중간생성물의 변화와 각 오염물질과의 상관관계를 비교하고자 각 운전조건별로 원수와 처리수의 염소이온 및 하이포아염소산 등의 유리 및 결합 잔류염소를 측정하였다. 실험조건 및 수질 인자의 농도 범위는 Table 1에 나타내었다. 염소 첨가에 따른 전류와 전압과의 관계를 조사하기 위해 염화나트륨을 첨가하여 염소이온을 $1,000 \sim 20,000 \text{ mg/L}$ 까지 변화하였다. 전류밀도는 D.C. power supply의 전압 및 전류계를 이용하여 $0.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 의 범위에서 1 A/dm^2 단위로 조정하였으며, 체류시간은 $0.5 \sim 5.0$ 시간의 범위에서 1시간 단위로 유입펌프를 이용하여 변화시켰으며, 전극간격은 $5 \sim 25 \text{ mm}$ 로 5 mm 단위로 전기분해 반응조 측면의 홈에 따라 변화시켜 각 조건별 유기물질의 처리특성을 비교하여 적정 운전조건을 파악하였다. 유기물질의 농도별 제거특성을 파악하기 위해 유기물질은 글루코오스를 사용하여 COD_{Cr} 농도를 $5,000 \sim 30,000 \text{ mg/L}$ 로 변화시켰다. 암모니아성 질소가 COD_{Cr} 제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 염화암모늄을 사용하여 $2,000 \text{ mg/L}$ 로 조제하였으며, 암모니아성 질소를 동시에 전기분해할 경우 암모니아성 질소의 산화반

Table 1. Operating condition of electrolysis

Operating condition	Unit	Varied range	Remarks
Chloride	mg/L	1,000 ~ 20,000	NaCl
Current density	A/dm ²	0.5 ~ 5.0	Ammeter
Electrode gap	mm	5 ~ 25	Human work
HRT	hrs	0.5 ~ 5.0	Influent pump
COD _{Cr}	mg/L	5,000 ~ 30,000	Glucose
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	2,000	NH ₄ Cl
Alkalinity(as CaCO ₃)	mg/L	6,000	NaHCO ₃

용에 의해 pH가 낮아지는데 이 문제를 해결하기 위해 중탄산나트륨을 첨가하여 알칼리도를 공급함으로써 알칼리도의 영향을 비교하였다.

2.3. 분석 방법

염소이온을 다량 함유한 폐수를 전기분해한 처리수 중에는 다량의 유리염소가 남아있어 이것이 COD_{Cr} 측정에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 和田英男 등⁷⁾은 하이포아염소산나트륨을 첨가하여 유리염소와 COD_{Cr}와의 관계에서 유리염소의 농도가 2,000 mg/L를 초과하면 COD_{Cr} 측정값이 현저하게 낮아지는 것을 관찰하고 시료에 황산을 첨가하여 단시간(15초 이내) 열처리를 행하면 유리염소농도가 8,000 mg/L까지는 COD_{Cr} 측정에 영향이 거의 없는 것으로 보고한 바, 본 실험의 COD_{Cr} 분석은 상기의 전처리를 행한 후 Standard Methods에 의거하여 측정하였다. 알칼리도는 Jenkins method⁸⁾에 의한 방법으로 측정하였으며, 그 외 염소이온 및 잔류염소 등의 항목은 미국의 Standard Methods에 준하여 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전류와 전압 곡선

전류밀도와 전압은 전극간격에 따라 1차 관계식을 얻으며 전류밀도는 전압에 비례하고, 전극간격이 좁을수록 기울기는 급한 것으로 보고되고 있다⁹⁾. 이

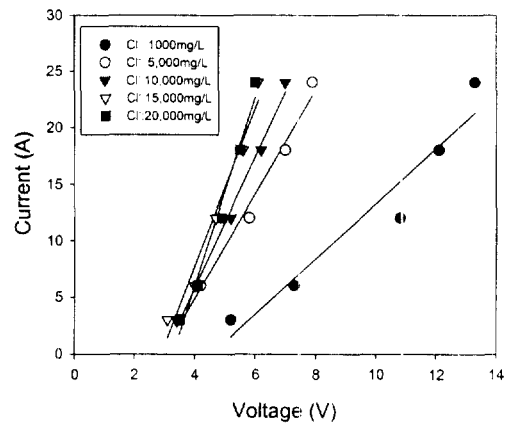


Fig. 3. Current versus voltage with variation of chloride concentration at HRT 2 hrs and electrode gap 15 mm(electrode area 600 cm²).

온만이 전류를 운반할 수 있으며 이온화하지 않는 종은 전류를 운반하지 못하고 에틸알콜이나 글루코오스와 같이 전하를 갖지 않는 가용성 유기물질 역시 전류를 운반하지 못하기 때문에 Fig. 3에 나타난 전해조에 공급한 전압과 전류의 관계는 염소이온만 첨가하여 그 농도를 1,000~20,000 mg/L까지 변화시킨 실험 결과이다. 염소농도가 높을수록 직선의 기울기는 높게 나타나, 전력 소모면에서 염분농도가 높을수록 유리한 것을 알 수 있다. Costaz 등¹⁰⁾은 염분 농도에 따른 전기분해 반응조의 전압변화를 연구한 결과 전해조내의 전압은 염소이온의 농도가 높을수록 전압이 높아졌으며, 이는 전해액의 전기저항이 커지기 때문에 당연히 전압이 높아진다고 밝혔다.

Fig. 3은 양극판의 면적 600 cm²에서 전류와 전압과의 관계를 나타낸 것으로 염분 농도별 전압-전

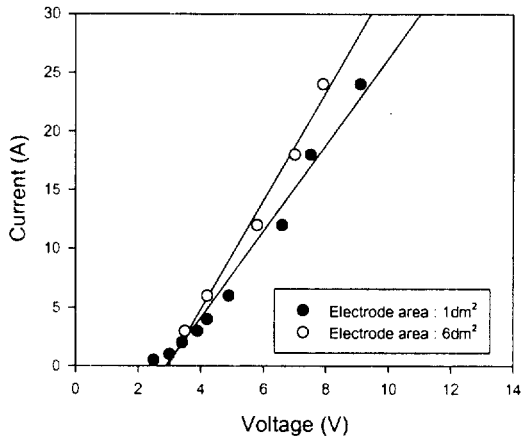


Fig. 4. Current versus voltage with chloride 5,000 mg/L at HRT 2 hrs and electrode gap 15 mm.

류 곡선에서 X축의 절편은 각 염소이온 농도에서 분해전압에 해당되며, 염소이온 농도 1,000 mg/L일 때 분해전압은 4.6 Voltage 정도로 높게 나타났으며 5,000~20,000 mg/L의 염소이온 농도에서 분해전압은 3.0~3.5 Voltage 정도로 낮게 나타나 염소이온의 농도가 높을수록 낮은 전압에서 전기분해가 시작됨을 알 수 있다. 따라서 전류(또는 전류밀도)를 높게 하면 그에 따른 전압도 높아져 소비전력량은 많아지지만, 염소이온의 농도가 높을수록 각 공급전류에 해당하는 전압이 낮아 전력소비가 감소하여 운전 비용면에서 경제적이다.

Fig. 4는 염소이온 농도를 5,000 mg/L로 고정하고 전류는 0.5~25 A까지 변화시켜 그에 따른 전압을 양극판의 유효면적 100 cm²와 600 cm²에서 전류와 전압과의 관계를 나타내었다. 5 A 이상의 전류에서 극판면적이 작은 100 cm²에서 약 1 Voltage 정도 높은 전압이 걸렸으나, 극판면적에 대한 전류량의 단위인 전류밀도로 볼 때 600 cm²에 비해 100 cm²인 경우 6 배 정도 낮은 전류로 동일 전류밀도를 얻을 수 있어 보다 낮은 전력이 소요된다. 따라서 전압과 전류의 그래프에서 저항은 양극의 유효면적에 대한 영향은 적고 염소이온의 농도에 좌우되는 것을 확인하였다.

3.2. 양극판 면적에 따른 COD_{Cr} 제거

양극판 면적에 따른 유기물질 제거율을 비교하기

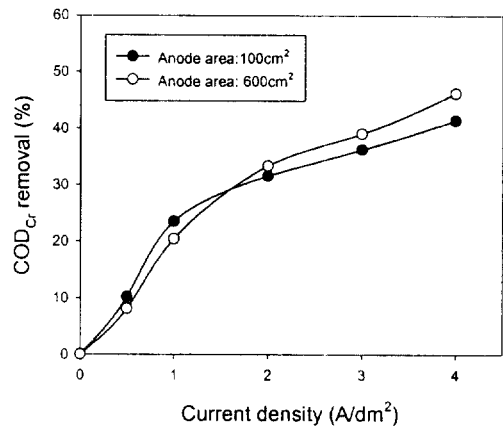


Fig. 5. Comparison of COD_{Cr} removal efficiency with electrode area 1 dm² and 6 dm² at COD_{Cr} concentration : 30,000 mg/L, chloride concentration : 5,000 mg/L(HRT 2 hrs, electrode gap 15 mm).

위해 COD_{Cr} 30,000 mg/L, Cl⁻ 5,000 mg/L로 합성폐수를 조제하였으며, 양극판의 면적은 600 cm²와 동일한 크기지만 망형태로 유효면적이 100 cm²인 경우에 대하여 체류시간 등 동일하게 주어진 운전 조건에서 전류밀도에 따른 COD_{Cr} 제거율을 Fig. 5에 비교하였다. COD_{Cr} 제거를 변화는 전류밀도에 따라 높게 나타났으나, 양극과 음극 사이의 양극판 면적이 100 cm²인 경우와 6배인 600 cm²인 경우 COD_{Cr} 제거율은 1 A/dm² 이하에서는 100 cm²인 경우에서 높고, 2 A/dm² 이상에서는 600 cm²인 경우가 높게 나타났으나 양극판 면적에 따른 차이는 5 % 이내로 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 전기분해에 의한 폐수 처리를 평가함에 있어서 단지 전기분해 장치에 공급하는 전류보다는 양극의 유효면적에 대한 전류밀도에 따라 평가하는 것이 바람직하다. 전류밀도 0.5~4 A/dm²에 해당하는 극판 면적이 1 dm²인 경우의 공급된 전류는 0.5~4 Amper이고, 6 dm²인 경우는 3~24 Amper로 6배의 차이가 있다.

유기물질 처리는 전류보다 전류밀도에 따라 평가되기 때문에 공급전류를 줄이고 양극판의 면적을 줄임으로써 전기분해에 소요되는 전력비를 줄일 수 있으나, 양극판의 크기를 줄인다는 것은 전류가 흐르는 면적 자체가 줄어 낮은 전류로 동일한 전류밀도

를 얻었다는 것은 의미가 없고, 음극판과 동일한 크기를 유지하고 그물망 형태로 된 양극판에서 용액중의 유기물질과 활발한 흡착반응 또는 양극에서 생성된 하이포아염소산 등의 중간산화물과의 접촉이 많아져 낮은 전류로 동일한 효과를 얻는 것으로 판단된다. 따라서 본 절 다음의 각 운전조건에 따른 COD_{Cr} 제거에 대한 실험은 유효면적이 100 cm²인 망형태의 양극판을 사용하였다.

3.3. 전류밀도에 따른 COD_{Cr} 제거

전류밀도에 따른 COD_{Cr} 농도별 제거율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 유입수의 COD_{Cr}를 5,000, 15,000, 30,000 mg/L로 조절하여 2시간의 체류시간에서 전극간격은 15 mm로 유지하고, 전류밀도는 1~5 A/dm²까지 변화시킨 결과 COD_{Cr}의 제거율은 유입수의 COD_{Cr}의 각 농도에서 전류밀도가 높을수록 높게 나타났다. 이 결과는 Chiang 등¹⁾이 침출수를 전기분해한 실험과 Naumczyk 등¹¹⁾이 섬유폐수를 전기분해한 실험에서 전류밀도의 증가에 따라 염소와 하이포아염소산의 증가로 COD의 제거율이 증가하였다고 보고한 문헌과 일치하는 것으로 나타났다. 또한 염소이온의 농도는 5,000 mg/L에서 COD_{Cr}의 농도가 낮을수록 제거율이 높게 나타나는 것은 전기분해 과정에서 생성된 하이포아염소산 및 아염소산

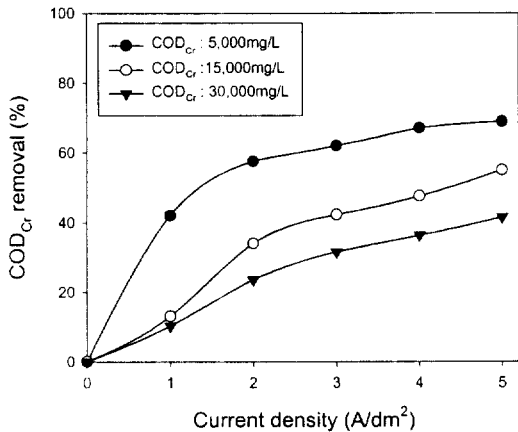


Fig. 6. COD_{Cr} removal according to current density with chloride concentration : 5,000 mg/L(HRT 2 hrs, electrode gap 15 mm).

이 일정하지만 유기물질의 농도가 낮을수록 유기물질을 산화하는 반응이 활발한 것으로 판단된다. 전류밀도에 따른 유기물질 제거는 전류밀도 2 A/dm²까지 급속히 증가하다가 그 이후 완만한 증기를 보여 유기물질의 각 농도에 따른 전류밀도의 적정 운전조건은 2 A/dm²로 나타났으며, 이 조건에서 유기물질의 각 농도별로 23.5 %, 34.0 %, 57.5 %의 제거율을 얻었다.

염소이온만 5,000 mg/L로 첨가하였을 경우와 글루코오스를 첨가하여 COD_{Cr} 농도 15,000 mg/L인 경우의 전류밀도에 따라 나타난 유입수 및 처리수의 염소이온 및 유리잔류염소(HOCl+OCl⁻)의 농도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 또한 Table 2에 유리잔류염소의 변화량과 그에 따른 COD_{Cr} 제거량을 나타내었다. 전류밀도의 증가에 따라 유입수의 염소이온은 감소하고, 처리수의 유리잔류염소는 증가하는 것으로 나타났으며, COD_{Cr} 원으로 글루코오스를 첨가한 경우가 유리잔류염소의 생성이 적게 나타나 유리

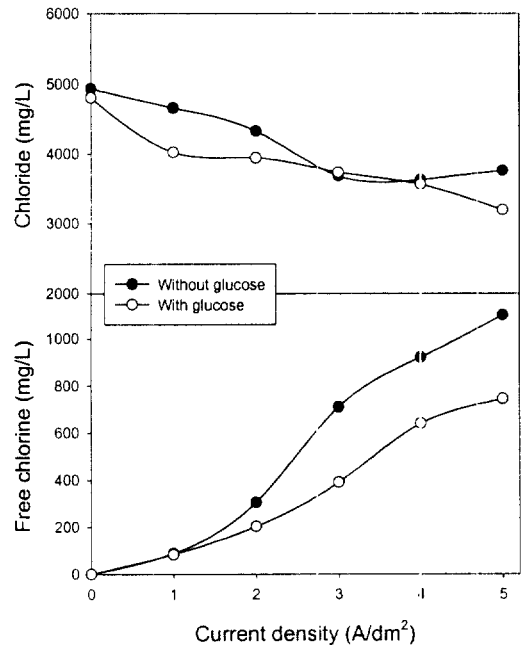


Fig. 7. Variation of chloride and free chlorine according to current density with COD_{Cr} concentration : 15,000 mg/L and chloride concentration : 5,000 mg/L(HRT 2 hrs, electrode gap 15 mm).

Table 2. Variation of COD_{Cr} removal and free chlorine with current density

No.	Current density (A/dm ²)	ΔCOD _{Cr} (Inf.-Eff.:mg/L)	ΔFree chlorine (mg/L)*	kgCODre/kg ΔFree Chl.
1	1	1764	5	352.8
2	2	5198	102	51.0
3	3	6445	320	20.1
4	4	7173	280	25.6
5	5	8629	355	24.3

*ΔFree chlorine=(Free chlorine in W/O glucose - Free chlorine in with glucose)

Operating conditions : COD_{Cr} 15,000 mg/L, Chloride 5,000 mg/L, HRT 2 hrs and Electrode gap 15mm

된 염소의 일부가 유기물질을 산화하는데 소모된 것으로 판단된다. 3 A/dm²에서 염소만 주입한 경우보다 처리수의 염소이온이 높게 나타났는데 이는 유리된 염소의 일부가 양극 또는 음극 손실반응으로 작용하여 다시 염소이온으로 전환된 것으로 판단된다.

글루코오스를 첨가하지 않고 염소이온만 존재하는 경우와 글루코오스를 첨가한 경우의 유리잔류염소의 차이는 전류밀도 3 A/dm²까지는 증가하였으며 그 이상에서는 약 320±35 mg/L로 거의 일정하게 나타났다. 이 차이만큼이 유기물질을 산화하는데 소모된 것으로 여겨지며, 유리잔류염소의 생성이 어느 정도 일정한 3 A/dm² 이상에서 유리잔류염소의 단위질량당 제거된 COD_{Cr}는 20.1~25.6 kgCODre/kgΔFree chlorine으로 나타났다. 1 A/dm²에서 나타난 유리잔류염소의 차이는 5 mg/L로 이 때 제거된 COD_{Cr}는 1,764 mg/L로 5% 정도의 제거를 보여 유리염소 등에 의한 간접 산화보다는 직접 산화되었기 때문에 소모된 유리잔류염소에 대한 제거된 COD_{Cr} 값이 352.8 kgCODre/kgΔFree chlorine로 높게 나타난 것으로 판단된다.

3.4. 체류시간에 따른 COD_{Cr} 제거

체류시간에 따른 COD_{Cr}의 각 농도별 제거율 변화는 Fig. 8에 도식화하였다. 전류밀도는 2 A/dm², 전극간격은 15 mm의 운전조건에서 체류시간은 0.5시간에서 4시간까지 변화시켰다. 체류시간의 증가에 따라 COD_{Cr} 제거율도 계속 증가하였으며, 체류시간 4시간에서 COD_{Cr} 제거율은 농도에 따라 각각 52%, 65%, 79%로 나타나 초기 COD_{Cr} 농도

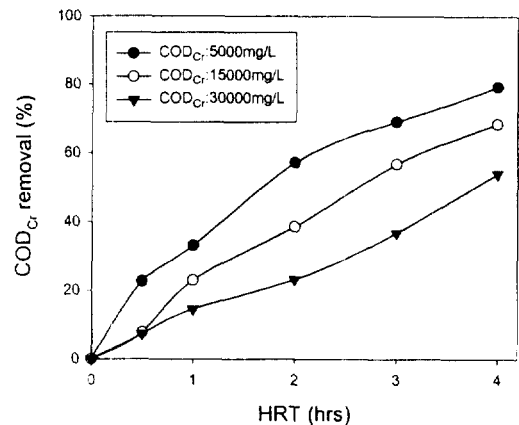


Fig. 8. COD_{Cr} removal according to retention time with chloride concentration : 5,000 mg/L(current density 2 A/dm², electrode gap 15 mm).

가 낮을수록 높은 제거율을 보였다. Fig. 6의 전류밀도의 변화에 따른 COD_{Cr} 제거율은 2 A/dm² 이상에서 완만하게 증가하였으나, 체류시간에 따른 COD_{Cr} 제거율은 시간에 따라 지속적인 증가를 보여 전류밀도의 변화보다는 체류시간의 변화에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. Murphy 등¹²⁾은 폐수 내 유기물질은 전기분해 반응시간이 길수록 증가한다고 하여, 본 연구와 일치하였다.

체류시간에 따라 염소이온만 5,000 mg/L로 첨가하였을 경우와 COD_{Cr} 농도를 15,000 mg/L 첨가한 경우의 염소이온 및 유리잔류염소의 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었으며, Table 3에 유리잔류염소의 변화량과 그에 따른 COD_{Cr} 제거량을 나타내었다. 염소이온은 체류시간에 따라 감소하고 그에 따라 유

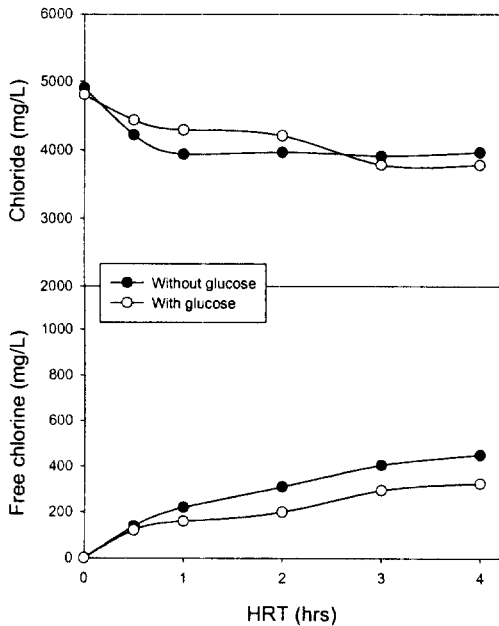


Fig. 9. Variation of chloride and free chlorine according to retention time with COD_{Cr} concentration : 15,000 mg/L and chloride concentration : 5,000 mg/L (current density 2 A/dm², electrode gap 15 mm).

리잔류염소는 증가하는 것을 알 수 있었다. 글루코오스를 첨가하지 않았을 때와의 유리잔류염소의 차이는 17~150 mg/L로 체류시간이 길수록 높게 나타났으나 2시간 이상의 체류시간에서 130±20 mg/L로 유리잔류염소의 차이는 거의 일정한 값을 보였다. 또한 전류밀도에 따라 제거된 유리염소에 따른 COD_{Cr} 제거량이 거의 일정한데 비해 체류시간 2시간 이상에서 47.7~78.3 kg COD_{re} /kg Δ Free

chlorine으로 증가하여 체류시간이 길어질수록 유리잔류염소와 유기물질의 반응이 큰 것으로 판단된다. 또한 Chiang 등³⁾은 난분해성 유기물질을 전기분해한 결과 유기물질 제거는 체류시간이 따라 증가하고 하이포아염소산 등의 유리잔류염소에 의한 간접 산화가 유기물질 제거의 주 메카니즘이라고 하였으며, Vijayaraghavan 등¹³⁾은 잔류염소의 생성은 체류시간에 따라 증가하며 초기 COD 농도가 높을수록 잔류염소의 생성은 작아져 COD 제거에 관한 것으로 보고한 내용과 일치하였다. 따라서 유기물질은 주로 하이포아염소산 등의 간접 산화에 의해 제거되며 체류시간이 길수록 잔류염소와의 반응시간이 길어져 COD_{Cr} 제거율이 높게 나타난 것으로 판단된다.

3.5. 전극간격에 따른 COD_{Cr} 제거

전극간격은 전기분해의 한 영향인자로 Fig. 10에 전극간격에 따른 COD_{Cr} 의 변화를 나타내었다. 전류밀도는 2 A/dm²로 유지하고, 체류시간은 2시간으로 고정한 조건에서 전극간격 5~25 mm의 범위에서 5 mm 간격으로 변화하였다. COD_{Cr} 의 농도별 제거율은 전류밀도와 체류시간에 따른 영향과 동일하게 나타났으나, 전극간격이 좁을수록 COD_{Cr} 의 제거율은 높게 나타났다. Andrzej⁹⁾은 전극간격을 크게 하면 극판 사이의 전기저항이 적어 유기물 및 무기물의 산화는 적게 나타나 높은 전압이 요구되고 전력손실도 증가하기 때문에 전극간격을 좁게 유지하여 낮은 전압으로 적정처리가 가능하도록 해야 한다고 하였다.

Fig. 11은 COD_{Cr} 농도 15,000 mg/L에서 나타

Table 3. Variation of COD_{Cr} removal and free chlorine with HRT

No.	HRT (hrs)	ΔCOD_{Cr} (Inf.-Eff.:mg/L)	Δ Free chlorine (mg/L)*	kg COD_{re} /kg Δ Free Chl.
1	0.5	1164	17	68.5
2	1	3431	60	57.2
3	2	5247	110	47.7
4	3	8507	110	77.4
5	4	11748	150	78.3

* Δ Free chlorine=(Free chlorine in W/O glucose - Free chlorine in with glucose)

Operating conditions : COD_{Cr} 15,000 mg/L, Cl^- 5,000 mg/L, C.D. 2 A/dm² and electrode gap 15 mm

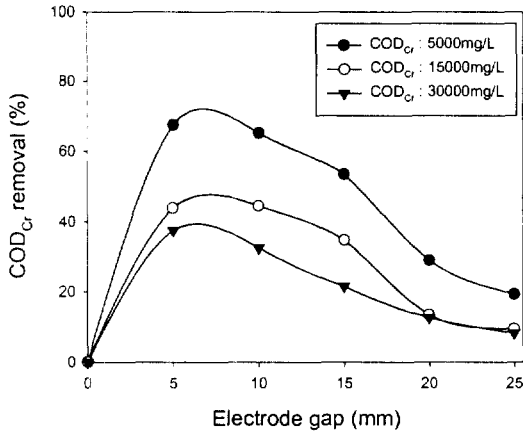


Fig. 10. COD_{Cr} removal according to electrode gap with chloride concentration ; 5,000 mg/L(current density 2 A/dm², HRT 2 hrs).

난 전극간격에 따른 염소이온과 유리잔류염소의 농도변화를 도식하였으며, 글루코오스 첨가여부의 유리잔류염소 농도 차이에 따른 COD_{Cr} 제거량은 Table 4에 나타내었다. 염소이온의 농도는 전극간격의 증가에 따라 완만하게 증가하는 것으로 나타났으며, 유리잔류염소는 전극간격 15 mm까지는 증가하였으나 그 이상의 간격에서는 완만히 감소하는 것으로 나타났다. 글루코오스를 첨가하지 않은 경우의 유리잔류염소의 차이는 105~165 mg/L의 범위로 전극간격의 차이에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 그러나 유리잔류염소 차이에 대한 COD_{Cr} 제거량은 15 mm 이하의 간격에서 41.2~65.6 kgCODre/kgΔFree chlorine에 비해 20 mm 이상의 간격에서는 10~19.7 kgCODre/kgΔFree chlorine로

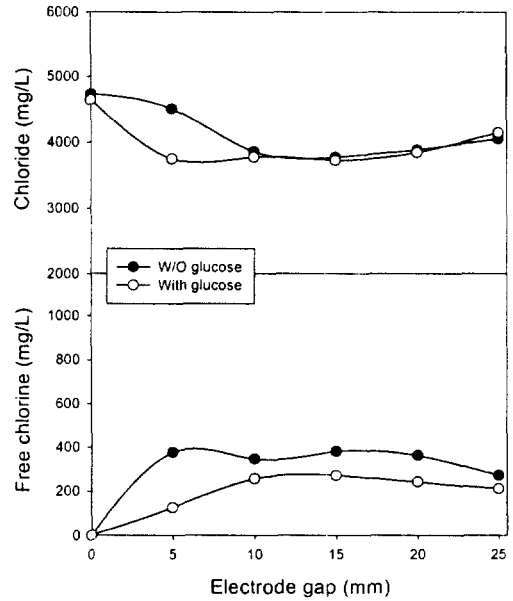


Fig. 11. Variation of chloride and free chlorine according to electrode gap with COD_{Cr} concentration ; 15,000 mg/L, and chloride concentration; 5,000 mg/L(current density 2 A/dm², HRT 2 hrs).

낮게 나타났다. 이는 좁은 전극간격에서는 생성된 유리잔류염소와 유기물질과의 반응이 활발하지만 전극간격이 멀면 양극에서 생성된 하이포아염소산 등이 전극간격이 좁은 경우보다 유기물질과 반응성이 적어 유기물질의 간접산화가 상대적으로 적게 일어난 것으로 사료된다.

본 연구에서 실험한 5~25 mm의 전극간격에서 나타난 COD_{Cr}의 제거율을 보면 5 mm와 10 mm의

Table 4. Variation of COD_{Cr} removal and free chlorine with electrode gap

No.	Electrode gap (mm)	ΔCOD _{Cr} (Inf.-Eff.;mg/L)	ΔFree chlorine (mg/L)*	kgCODre/kgΔFree Chl.
1	5	6793	165	41.2
2	10	6886	105	65.6
3	15	5372	110	48.8
4	20	2067	105	19.7
5	25	1448	145	10.0

*ΔFree chlorine=(Free chlorine in W/O glucose - Free chlorine in with glucose)

Operating conditions : COD_{Cr} 15,000 mg/L, Cl⁻ 5,000 mg/L, Current density 2 A/dm² and HRT 2 hrs

간격에서 COD_{Cr} 제거율은 각 농도에서 5 % 이하의 차이를 보였으며, 실규모의 처리에서 5 mm의 간격은 제작상의 어려움과 부유물질 등이 음극판 부착에 의한 대전현상으로 불꽃방전 등이 발생하는 문제점으로 10 mm 간격이 가장 바람직한 것으로 판단된다.

3.6. 염소이온 첨가율(Cl⁻/COD)에 따른 COD_{Cr} 제거

전기분해의 처리특성에 미치는 영향인자로 전류 밀도, 체류시간 및 전극간격 등의 운전조건과 함께 염소이온의 첨가량도 중요한 인자로 작용한다. 염소이온이 없는 폐수는 전기분해에 의한 유기물질의 산화를 기대할 수 없기 때문에 Calvin¹⁴⁾은 하수에 해수를 첨가하여 전기분해하였다. 본 연구는 염화나트륨을 용해시켜 염소이온의 효과를 조사하였다. COD_{Cr}에 대한 첨가한 염소이온의 비에 따른 COD_{Cr} 제거율을 Fig. 12에 나타내었다. 앞 절의 실험결과 염소이온 농도 5,000 mg/L, 전류밀도 2 A/dm², 체류시간 2 시간, 전극간격 15 mm의 조건에서 얻은 값들을 사용하였으며, Cl⁻/COD_{Cr} 비 0.03, 0.16, 0.67, 1.33 kgCl⁻/kgCOD_{Cr}은 각각의 염소이온 농도 1,000 mg/L, 5,000mg/L 및 20,000 mg/L에서 COD_{Cr} 15,000 mg/L와 30,000 mg/L를 조제하여 동일한 운전조건에서 실험한 결과를 나타내었다.

COD_{Cr}에 대한 염소이온의 첨가비가 증가할수록 COD_{Cr} 제거율은 증가하였다. Dellamonica 등¹⁵⁾의 하수에 해수를 혼합비율을 변화시킨 실험과 Chiang 등³⁾이 난분해성 유기물질에 염소이온의 첨가량을 변화시킨 실험에서 염소이온의 첨가량이 증가할수록 유기물질의 제거율은 증가하였으며 수중의 염소이온이 전기분해에 의해 하이포아염소산 등의 간접 산화에 의해서 산화된다고 하였다. 본 연구의 실험결과 Cl⁻/COD_{Cr} 비 1.0 kgCl⁻/kgCOD_{Cr} 이상에서 50 % 이상의 제거율을 얻었으며 COD_{Cr}의 제거율 100 %를 얻기 위한 Cl⁻/COD_{Cr} 비는 약 2.2 kgCl⁻/kgCOD_{Cr} 정도로 계산되었다. 물론 이 값은 염화나트륨과 글루코오스를 사용하여 염소이온과 COD_{Cr}만을 고려한 결과이므로 실제수에 적용되는 값은 다르다고 볼 수 있지만, 본 연구의 조건에서 염소이온

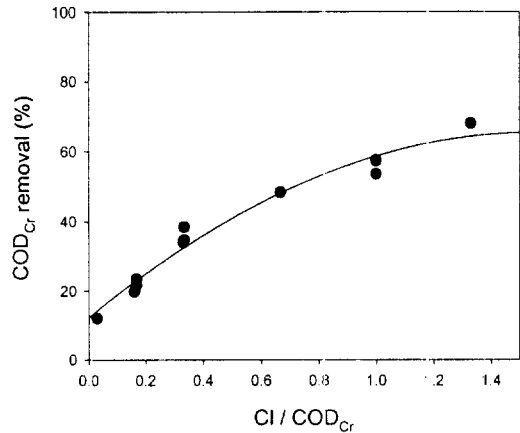


Fig. 12. COD_{Cr} removal according to Cl⁻/COD_{Cr} ratio(current density 2 A/dm², HRT 2 hrs, electrode gap 15mm).

1 kg 첨가당 COD_{Cr}은 0.5 kg이 제거되는 것으로 나타났다. 일반적으로 염소이온이 전혀 없고 글루코오스만 존재할 때 전도도가 없어 전기분해가 이루어지지 않지만, Fig. 12에서 나타난 Cl⁻/COD_{Cr} 비가 0일 때, 즉 염소이온을 첨가하지 않은 경우 COD_{Cr} 제거율이 약 20 %로 나타났는데 이 값은 염소의 영향을 받지 않은 전기분해의 직접반응으로 제거된 COD_{Cr}로 판단된다.

3.7. 유기물질과 질소 동시제거

유기물질의 전기분해에 암모니아성 질소가 미치는 영향을 조사하기 위해 염화암모늄을 사용하여 암모니아성 질소 2,000 mg/L로 조제하였으며, 알칼리도의 영향을 알기 위해 중탄산나트륨을 사용하여 약 6,000 mg/L로 공급하였다.

염소이온을 함유한 용액에 유기물질만 첨가한 경우와 유기물질과 암모니아성 질소를 동시에 첨가한 경우 및 알칼리도를 첨가한 각 경우에 대하여 전류 밀도와 체류시간에 따른 COD_{Cr} 제거율을 Fig. 13, 14에 나타내었으며, 전극간격에 따른 암모니아성 질소의 영향은 Fig. 15에 나타내었다.

Fig. 13에 나타난 전류밀도에 따른 암모니아를 첨가한 경우와 암모니아와 알칼리도를 첨가한 경우 COD_{Cr} 제거율은 1 A/dm²까지는 알칼리도 첨가에

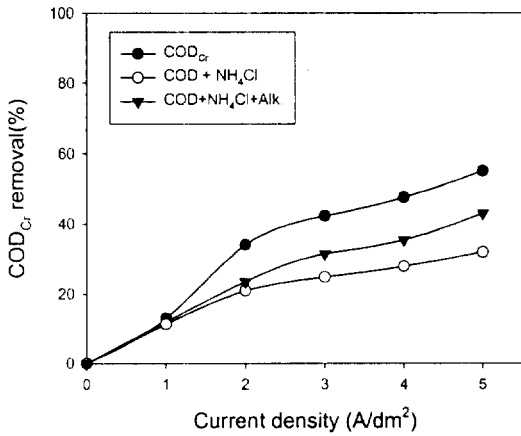


Fig. 13. COD_{Cr} removal according to current density with chloride concentration ; 5,000 mg/L and COD_{Cr} concentration ; 15,000 mg/L or NH₄⁺-N concentration ; 2,000 mg/L or alkalinity 6,000 mg/L (current density 2 A/dm², electrode gap 15 mm).

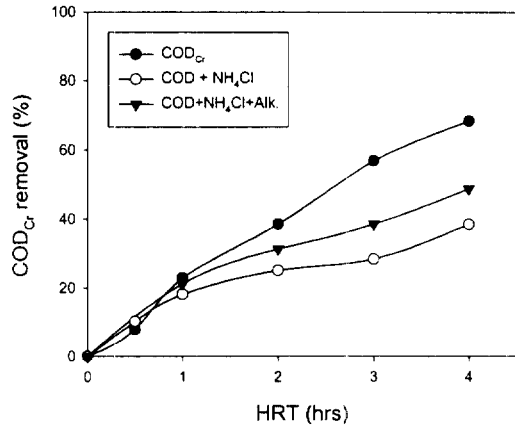


Fig. 14. COD_{Cr} removal according to retention time with chloride concentration ; 5,000 mg/L and COD_{Cr} concentration ; 15,000 mg/L or NH₄⁺-N concentration ; 2,000 mg/L or alkalinity 6,000 mg/L (current density 2A/dm², electrode gap 15mm).

대한 영향은 거의 없었으며, 2 A/dm² 이상에서 전류밀도에 따라 알칼리도를 첨가하지 않은 경우보다 2.6~11.0 % 더 높게 나타났다. Fig. 14에 나타난 체류시간에 따라서는 암모니아와 알칼리도를 첨가한 경우 2시간 이상에서 3.1~10.3 % 높게 나타났다.

전류밀도 및 체류시간의 변화에 따른 COD_{Cr} 제거율은 유기물질, 유기물질+암모니아+알칼리도, 유기물질+암모니아의 순으로 나타났다. 유기물질에 암모니아성 질소를 동시에 전기분해한 경우의 COD_{Cr} 제거는 가장 낮게 나타나 두 물질이 동시에 존재할 경우 암모니아성 질소가 전기분해에 의한 유기물질의 산화를 방해하는 것을 확인하였다. Chiang 등²⁾에 의한 유기물질 제거에 대한 알칼리도의 영향에 대한 실험에서 pH 조정으로 COD 제거율의 향상은 11.4 % 이내로 나타나, 본 연구 결과와 일치하는 것을 확인하였다.

Fig. 15는 전극간격에 따라 염소이온이 존재하는 가운데 유기물질 및 유기물질에 암모니아를 첨가한 경우를 비교하였다. 유기물질 단독으로 처리한 경우가 15 mm 이하의 전극간격에서 10~17 % 정도 높게 나타났으며, 20 mm 이상의 전극간격에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

따라서 실제 폐수에서 유기물질만 단독으로 존재

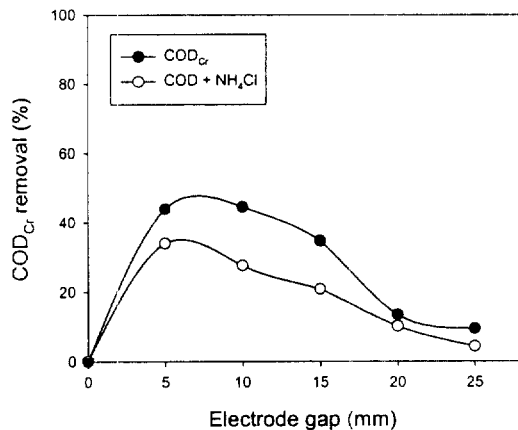


Fig. 15. COD_{Cr} removal according to electrode gap with chloride concentration ; 5,000 mg/L and COD_{Cr} concentration ; 15,000 mg/L or NH₄⁺-N concentration ; 2,000 mg/L or alkalinity 6,000 mg/L (current density 2 A/dm², HRT 2 hrs).

하는 경우는 거의 없기 때문에 전기분해에 의한 COD_{Cr} 제거율을 높이기 위해서는 암모니아성 질소를 선행적으로 제거하거나, 알칼리도가 부족한 경우 보충이 필요하다.

3.8. COD_{Cr} 제거에 미치는 운전조건의 영향

전기분해에 의한 COD_{Cr} 제거에 영향을 미치는 인자는 전류밀도, 체류시간, 전극간격과 염소 첨가율 등을 들 수 있다. Stucki 등¹⁶⁾은 유기물질 제거는 pH에 영향이 적으며 염소이온에 영향을 많이 받는다고 하였으며, Sheng 등¹⁷⁾과 Lin 등¹⁸⁾은 COD 제거는 체류시간, 전류밀도, 전도도에 큰 영향을 받지만 pH에 무관하다고 하였다. 본 연구에서 전류밀도 등 4 가지 운전인자에 대해 COD원으로 글루코오스와 염소이온만 주입한 경우와 암모니아성 질소원과 알칼리도를 첨가한 경우에 COD_{Cr} 제거율의 변화를 Fig. 16에 비교하였다. 운전조건으로 전류밀도, 체류시간과 Cl⁻/COD_{Cr} 비를 곱하였으며, 전극간격은 다른 운전인자와는 달리 반비례 관계를 보여 전극간

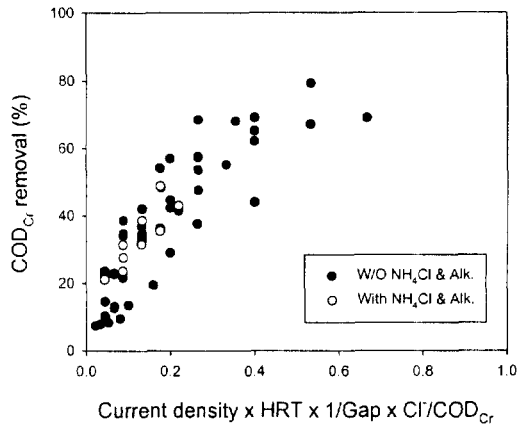


Fig. 16. COD_{Cr} removal according to operating conditions : current density(A/dm²), HRT(hrs), electrode gap(mm) and Cl⁻/COD_{Cr}(kg/kg).

격을 나눈 값을 취하여 COD_{Cr} 제거율과의 관계를 나타내었다. COD_{Cr} 제거율이 각 운전인자의 곱에 따라 증가하는 것으로 보아 유기물질 제거는 전류밀도, 체류시간, Cl⁻/COD_{Cr}에 비례하며 전극간격에 반비례함을 알 수 있다. 암모니아와 알칼리도를 첨가하여 pH를 중성부근으로 유지한 경우 COD_{Cr} 제거율은 암모니아와 알칼리도를 첨가하지 경우에 나타난 COD 제거율의 범위내에 포함되는 것으로 나타났다. 이는 암모니아성 질소와 동시에 전기분해할 경우 경쟁관계에서 유기물질의 산화가 낮아지나 알칼리도의 보충으로 유기물질의 직접 산화 등이 강화되어 어느 정도 완충작용이 발생한 것으로 판단된다. 각 인자의 곱이 0.4 A · hr/dm² · mm까지는 급격히 증가하다가 그 이후 완만한 증가를 보였다. COD_{Cr} 제거율에 대한 각 운전인자에 대한 영향은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \text{COD}_{Cr}(\%) = & 80.0360(\text{Current density})^{0.4451} \times (\text{HRT})^{0.8102} \\
 & \times (\text{Gap})^{-0.4915} \times (\text{Cl}^-/\text{COD}_{Cr})^{0.5805}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

위 식은 글루코오스와 염화나트륨을 사용하여 조제한 합성폐수에 대한 결과이므로 실제수에 적용하여 예측하는 것은 무리가 있으나, 각 운전조건이 COD_{Cr} 제거율에 미치는 영향을 상대적으로 평가하는데 의미가 있다. Table 5는 전류밀도 4 A/dm², 체류시간 2시간, 전극간격 10 mm, Cl⁻/COD_{Cr} 0.33 kgCl⁻/kgCOD_{Cr}을 식 (1)에 대입하여 나타난 COD_{Cr} 제거율 44.1 %를 기준으로 각 운전조건을 2배수로 증가하여 나타난 COD_{Cr} 제거율의 변화를 비교하였다. COD_{Cr}의 제거율은 체류시간을 4시간으로 변화하였을 때 77.3 %으로 가장 높게 나타나

Table 5. The sensitiveness of operating conditions about COD_{Cr} removal

Double condition	Current density(A/dm ²)	HRT (hrs)	Electrode gap (mm)	Cl ⁻ /COD _{Cr} (kg/kg)	COD _{Cr} removal (%)
Base	4	2	10	0.33	44.1
Current density	8	2	10	0.33	60.0
HRT	4	4	10	0.33	77.3
Electrode gap	4	2	5	0.33	62.0
Cl ⁻ /COD _{Cr}	4	2	10	0.67	65.9

4가지 운전조건 중 가장 민감하였으며, 전극간격을 5 mm를 대입하였을 때 60.0 %로 나타나 가장 적은 영향을 미침을 알 수 있었다.

4. 결 론

글루코오스와 염화암모늄 및 염화나트륨 등을 사용하여 조제한 합성폐수의 전기분해에 의한 유기물질 제거 특성을 조사하기 위한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 판형태의 양극판과 망형태의 양극판을 사용하여 동일 전류밀도에서 COD_{Cr} 제거율은 비슷한 것으로 나타났으나, 동일한 전류밀도를 얻기 위한 전류량은 양극판의 유효면적이 적은 망형태의 극판에서 면적에 비례적으로 전류소비가 적어 전력비를 감소할 수 있었다.
- 2) COD_{Cr} 제거는 염소의 첨가율에 따라 증가하였으며, COD_{Cr} 제거율 70 %를 얻는데 소요되는 Cl⁻/COD_{Cr} 비는 약 1.3 kgCl⁻/kgCOD_{Cr}으로 나타났으며, COD_{Cr}을 완전히 제거하는데 약 2.2 kgCl⁻/kgCOD_{Cr}이 필요하였다.
- 3) 유기물질의 제거는 전류밀도, 체류시간과 염소이온 첨가에 따라 높게 나타났고, 전극간격에 반비례하였다. 운전인자와 제거율과의 관계는 아래와 같이 나타났으며, 체류시간의 영향을 가장 많이 받는 것을 확인하였다.

$$\begin{aligned} \text{COD}_{Cr} \text{ removal}(\%) = & 80.0360(\text{Current density})^{0.4451} \\ & \times (\text{HRT})^{0.8102} \times (\text{Gap})^{-0.4915} \\ & \times (\text{Cl}^{-}/\text{COD}_{Cr})^{0.5805} \end{aligned}$$

- 4) 유기물질과 질소를 동시에 전기분해할 경우 두 물질 사이에 경쟁관계에 있으며, 암모니아성 질소를 산화하는데 우선적으로 작용하여 유기물질의 제거는 낮아졌지만, 알칼리도를 첨가함으로써 어느 정도 완충작용이 발생하여 유기물질 산화가 증가한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. Chiang Li-Choung, Chang Juu-En, and Wen Ten-Chin, "Electrochemical oxidation process for the treatment of coke-plant wastewater," *Journal Environmental Science health*, **A30**(4), 753~771(1995).
3. Chiang Li-Choung, Chang Juu-En, and Tseng Shu-chuan, "Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants," *Water Science & Technology*, **36**(23), 123~130(1997).
4. Gattrell, M. and Kirk, D. W., "The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **68**, 997~1003(1990).
5. Cenkin, V. E. and Belevtsev, A. N., "Electrochemical treatment of industrial wastewater," *Effluent and Water Treatment Journal*, **25**, 243~247(1985).
6. 草壁克己, 諸岡成治, 加藤庚夫, "3次元電極の水處理への應用," *水處理技術*, **22**(11), 993~1003(1981).
7. 和田英男, 北村孝雄, 加藤俊作, 大屋數覺, "鹽分有機廢水の電解處理," *用水と廢水*, **30**(11), 1064~1069(1988).
8. Jenkins, S. R., Morgan, J. M. and Sawyer, C. L., "Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration," *Journal WPCF*, **55**(5), 448~453(1983).
9. Andrzej, B., "Electrocoagulation of biologically treated sewage," *35th Industrial Waste Conference Proceeding*, pp. 541~549(1980).
10. Costaz, P., Miquel, J. and Reinbold, "Simultaneous electroflotation and disinfection of sewage," *Water Research*, **17**(3), 255~262(1983).

11. Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F., "Electrochemical treatment of textile wastewater," *Water Science & Technology*, **34**(11), 17~24(1996).
12. Murphy Oliver J., G. Duncan Hitchens. Lamine, Kada, and Charles, E. Verostko, "Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment," *Water Research*, **26**(4), 443~451(1992).
13. Vijayaraghavan, K., Ramanujam, T. K. and Balasubramanian, "In situ hypochlorous acid generation for treatment of tannery wastewater," *Journal of Environmental Engineering*, **9**, 887~891(1998).
14. Calvin P. C. Poon, "Electrochemical process for sewage treatment," *28th Industrial Waste Conference Proceeding*, **8**, pp. 281~292(1973).
15. Dellamonica, M., Agostiano, A. and Ceglie, A., "An electrochemical sewage treatment process," *Journal of Applied Electrochemistry*, **10**, 527~533(1980).
16. Stucki, S., Kotz, R. and Carcer, B., "Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. part II: Anode performance and applications," *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 14~20(1991).
17. Sheng, H. Lin and Chi F., "Treatment of textile wastewater by electrochemical method," *Water Research*, **28**(2), 277~282(1994).
18. Lin, S. H. and Wu, C. L., "Electrochemical removal nitrite and ammonia for aquaculture," *Water Research*, **30**(3), 715~721(1996).