



3D 복극충진전기분해를 이용한 원전 ETA에 의해 유발된 폐수 내 COD 및 T-N 제거

Removal of COD and T-N caused by ETA from Nuclear Power Plant Wastewater using 3D Packed Bed Bipolar Electrode System

김한기 · 정주영 · 신자원 · 박주양*

Han-Ki Kim · Joo-Young Jeong · Ja-Won Shin · Joo-Yang Park*

한양대학교 건설환경공학과

(2011년 12월17일 접수; 2012 3월14일 수정; 2012년 6월1일 채택)

Abstract

Ethanolamine (ETA) is mainly used to prevent corrosion of pipe in secondary cooling system of nuclear power plant. Condensed ETA in wastewater could increase COD and T-N when it was emitted to natural water system. Compared to conventional treatments, electrochemical oxidation process using packed bed bipolar electrodes was adopted to treat COD and T-N. According to arrangement of feeder electrode, single packed bed bipolar electrode reactor and multi-paired packed bed bipolar reactor were developed and conventional zero-valent iron (ZVI) was selected as conducting bipolar electrode. Bipolar electrodes were coordinated three-dimensionally in the reactor. The experimental results showed that COD and T-N was little removed in unit system at different pH condition (pH 8 and 11) on 100V. However, in multi-paired system that applied 600V, COD was eliminated 80.85% (anode-cathode-anode, A-C-A) and 85.11% (cathode-anode-cathode, C-A-C), respectively. T-N was also removed 96.88% (A-C-A) and 90.63% (C-A-C), simultaneously. Current efficiency was estimated both single and multi-paired system. At unit bipolar packed bed reactor, current efficiency was almost zero, however in multi-paired system, current efficiency was 300~500% at A-C-A and 250~350% at C-A-C. Current efficiency was over 100% hence it was confirmed that this system is more effective than conventional electrochemical oxidation system.

Key words : ethanolamine, packed bed bipolar electrode reactor, electrochemical oxidation, nuclear power plant wastewater

주제어: 에탄올아민, 복극충진전기분해조, 전기화학적 산화, 원자력발전 폐수

1. 서론

에탄올아민(ethanolamine, ETA, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)은 가압경수형 원자력 발전소 내 증기발생기를 순환하는 2차 계통의 pH를 조절하여 냉각수에 환원조건을 조성하고 금속재의 부식 및 관내 스케일링이 형성되는 것을 방지하기 위하여 사용된다(Cattant 등, 2008; Nordmann,

2004). 기존에는 pH 조절제로 암모니아를 사용하였으나 극심한 온도차(40~300℃) 및 압력차(6~5,000kPa)의 조건에서 증발이 쉽고 일부가 관내에 축적되는 단점이 있어 현재는 끓는점이 높아 쉽게 결합하여 증발되지 않고, 극성물질과 쉽게 결합하여 온도 변화에 따라 안정적인 ETA를 pH 조절제로 사용하고 있다.

ETA는 안정한 형태의 유기화합물로서 수

*Corresponding author : Tel.: 2220-0411, E-mail : jooypark@hanyang.ac.kr(J. Y. Park)

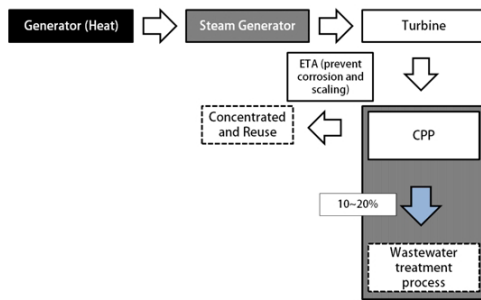


Fig. 1. Steam cycle and wastewater treatment process of power plant

계에 ETA 1 mg/L가 유출 시 1.27 mg/L의 COD를 유발할 수 있으며 ETA의 아민기는 수중 T-N 농도의 증가를 유발하여 수질을 악화시킬 가능성이 크다. 특히 원자력 발전소의 2차 계통에서 사용된 ETA는 복수탈염설비(condensate polishing plant, CPP)를 거쳐 일부가(약 10~20%) 배출되는데(Fig. 1), 이때 배출되는 ETA는 고농도로 농축되어 있기 때문에 환경에 미치는 위험성이 심각하다. 폐수 내 ETA를 처리하기 위한 기술로써 물리화학적 처리, 생물학적 처리 및 전기화학적 처리 공정등이 연구되었다. 물리화학적 처리공정은 수중에서 ETA가 pH에 따라($pK_a=9.6$) 양이온으로 존재하는 특징을 이용하여 양이온교환수지를 사용하는 연구(Raught 등, 2005) 및 Fenton공정과 같은 고도산화처리 공정을 이용한 ETA 제거 연구(Harimurti 등, 2010)등이 대표적으로 진행되었으나 추가적인 약품 주입에 따른 추가비용 발생 문제 및 지속관리등의 문제가 있다. ETA는 독성이 있음에도 불구하고 생물학적 분해가 가능하여 호기 및 혐기조건에서 생물학적 처리공정에 관한 연구가 수행되었으며 최근에는 독성부하에 대한 완충능력이 좋은 활성슬러지법을 사용한 연구가 활발하게 진행되었으나(Botheju 등, 2011; 현준택, 2007) 상대적으로 느린 처리속도와 운전 조건조절등이 극복해야 할 한계점으로 남아있다.

전기화학적 처리공정은 물리화학적 처리공정에 비하여 추가적인 약품 주입량이 적으며 운영이 간편할 뿐 아니라 생물학적 처리에 비하여 처리속도가 빠르며 운전조건의 영향을 덜 받

는 장점이 있어 기존의 물리화학적 처리 및 생물학적 처리공정의 한계를 극복할 수 있는 기술로 각광받고 있다. Gherardini 등(Gherardini 등, 2001)은 4-클로로페놀(4-chlorophenol, C_6H_5ClO)을 전기화학적으로 산화처리하고 전류효율을 계산하였으며, Donten 등(Donten 등, 1997)은 암모니아와 아민을 전기화학적으로 산화처리하는 연구를 수행하였다. Saracco 등(Saracco 등, 2000)은 올리브 오일공장에서 발생하는 폐수에 포함된 낮은 농도의 쿠마르산을 Pt-Ti 전극을 사용하여 전기화학적으로 처리하였다. 유기 오염물질이 포함된 침출수의 처리에도 전기화학적 산화처리가 적용되고있으며(Chiang 등, 1995), 염도가 높은 폐수의 전기화학적 처리연구(Lin 등, 1998)도 보고되었다. 최근들어 도축폐수(Awang 등, 2011) 및 섬유·염색폐수 등(Ge 등, 2004; Wang 등, 2009)을 처리하기 위한 연구도 진행되었다.

전기분해조는 전극 내 극성분포(polarity)에 따라 단극식과 복극식 전기분해조로 구분된다(Sakakibara 등, 2001). 단극식(monopolar)은 한쌍 이상의 양극과 음극으로 이루어지며 각 전극은 전기적으로 연결되어 한 가지의 극성만을 갖고 있다. 반면 복극식(bipolar)은 Fig. 2와 같이 한쌍의 양극과 음극만이 전기적으로 연결되어 구성되며, 두 전극 사이에 복극전극이 위치하게 된다. 복극 전극은 전기전도도가 우수한

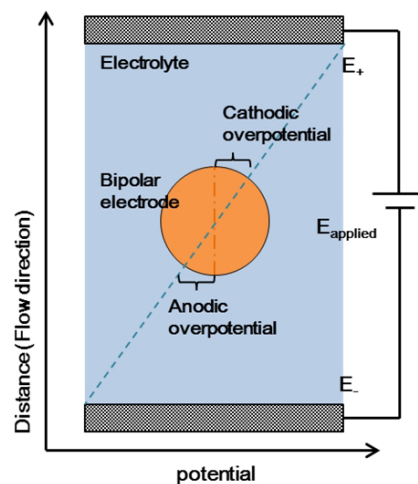


Fig. 2. Development of polarity on a bipolar electrode

성질의 전도체를 주로 사용하며(Kusakabe 등, 1982) 주전극 사이에 삽입된 전도체가 외부 전기장에 의해 양극과 음극으로 분극 현상이 일어나 전극으로써의 역할을 하게 된다. 복극전기분해조는 전력이 공급되는 주전극과 반응이 일어나는 복극 전극간의 전기적 연결이 필요없으므로 전극 배열이 용이하며(Kodým 등, 2007), 단위 부피당 전극의 비표면적을 크게 늘릴 수 있는 장점이 있다. 이러한 복극전기분해조의 장점을 활용하여 Yavuz 등(Yavuz 등, 2008)은 boron-doped diamond electrode (BDE)를 복극전극으로 사용하여 페놀을 제거하는 실험을 수행하였으며 Xiong 등(Xiong 등, 2003)은 GAC (granular activated carbon)를 복극전극으로 사용하여 페놀을 제거하는 실험을 수행하였다. 특히 Yeon 등(Yeon 등, 2007)은 RuO₂-SnO₂-IrO₂/Ti-type mixed oxide plate 전극을 복극 전극으로 사용하여 원자력 발전소에서 배출되는 ETA가 함유된 폐수를 NaCl등을 추가적으로 주입하여 처리하였다.

본 연구에는 복극전극으로 직경 0.6 mm 이하의 영가철(zero-valent iron, ZVI)을 사용하여 ETA에 의해 유발된 COD 및 T-N을 제거하고자 하였다. 기존의 복극전극을 이용한 수질처리기술은 판형 복극전극을 주로 사용한 반면 본 연구에서는 구(球)형 영가철 복극전극을 수직형

컬럼에 3차원적으로 배열하여 오염물질과 복극 전극과의 접촉 면적이 늘어날 수 있도록 하였다. 이를 통하여 오염 물질의 처리효율이 기존의 판형 복극 전극에 비하여 증가할 것이라 기대하였다. 한쌍의 주전극 및 충전된 미세복극을 하나의 단일복극전기분해조로하여 유입폐수의 pH 변화에 따른 오염 물질의 제거효율을 비교해보았으며 이를 바탕으로 다중복극전기분해조를 제작하여 ETA의 제거 효율을 확인하였다. 복극전기분해조 내에서 반응속도는 전류, 온도 및 pH의 영향을 받을 것으로 판단하여 이를 지속적으로 측정하였다. 단일복극전기분해조 및 다중복극전기분해조의 측정 결과를 바탕으로 ETA의 전기분해기작, 제거효율 및 전류 효율을 계산하고자 하였으며 결과적으로 효율적인 ETA의 전기화학적 처리기술을 제시하고자 하였다.

2. 실험재료 및 분석방법

2.1. 복극전기분해조

복극전기분해조는 원통형 아크릴을 사용하여 제작하였으며 내부직경은 80 mm, 높이는 200 mm, 두께는 10 mm이며 이때 내부 부피는 1,000 cm³ 이 되도록 하였다(Fig. 3). 주전극은 양극에는 백금이 코팅된 니오브(Sun Wing

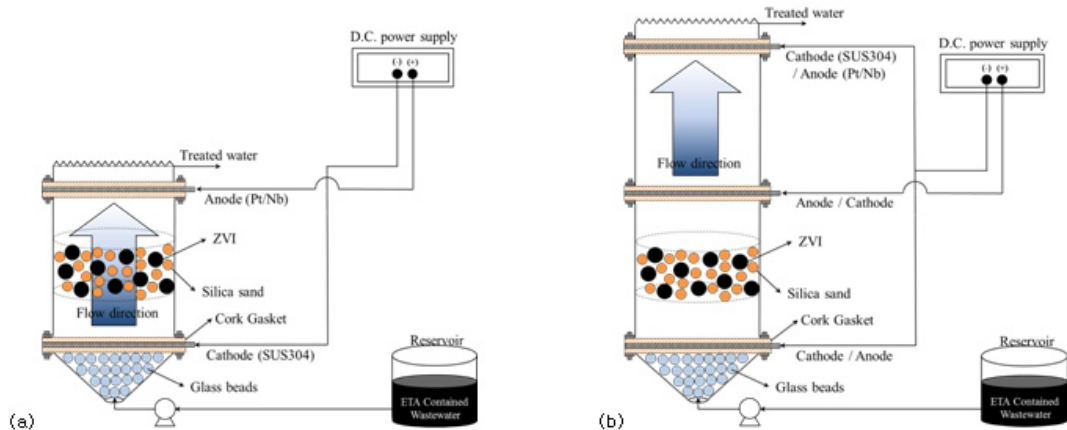


Fig. 3. (a) Single packed bed bipolar electrode reactor and (b) multi-paired packed bed bipolar electrode reactor. Feeder electrodes were arranged in the order of cathode (down)-anode (up) at single packed bed bipolar electrode reactor and arranged as cathode-anode-cathode, anode-cathode-anode at multi-paired packed bed bipolar electrode reactor.

Technology Co., Hong Kong) 전극을 사용하여 양극 산화에 의한 전극의 소모를 방지하고자 하였으며, 음극은 상용 SUS304를 사용하였다. 복극전기분해조는 유입부, 몸체 및 유출부로 구성되어 있으며 각 부위는 플랜지 방식으로 연결하였다. 플랜지 사이에는 주전극과 코르크 패드를 함께 삽입하여 폐수가 연결부위로 새는 것을 방지하였다. 상기 방식으로 제작된 복극충진전기분해조(Fig. 3 (a))를 단일(single)복극전기분해조라고 하였으며 추가적으로 연결을 하여 제작된 복극충진전기분해조(Fig. 3 (b))를 다중(multi)복극전기분해조라고 하였다. 반응기 몸체에는 미세복극과 격리재(insulator)를 1:2의 비율로 균일하게 혼합하여 충전하였다. 미세복극으로 전기전도성이 높으며 경제성이 좋은 영가철(ZVI, zero valent iron)(직경 0.6 mm, 상아기공)을 사용하였으며 미세복극간의 격리를 목적으로 주문진규사(직경 0.3 mm, 주문진주식회사)를 격리재로 사용하였다. 전기분해조에는 전력공급장치(Sorensen, XG600-2.8)를 연결하여 복극전해조의 양단에 전압을 걸어주었으며 전력공급장치를 통하여 직접 전압과 전류를 모니터링하였다. 모의폐수는 연동펌프(Easy-load® II, Cole-Parmer Instrument Co.)에 실리콘 튜브(Masterflex®, #96410-25, 내경 4.8 mm)를 연결하여 복극전해조내부로 유입하였으며 유량을 일정하게 조절하여 상향류(up-flow)식으로 흐를 수 있도록 설계하였다.

2.2. 실험방법

단일복극전기분해조와 다중복극전기분해조를 이용하여 ETA에 의해 유발된 COD 및 T-N을 동시처리하고자 하였다. ETA(Sigma-Aldrich, ≥99.0%) 모의폐수를 만들어 실험에 사용하였으며 이때 COD와 T-N의 농도 및 기타 실험조건은 Table 2에 나타내었다. 단일복극전기분해조를 사용한 실험에서는 ETA의 pKa를 고려하여 초기 pH를 1N HCl(Matsunoen chemicals, LTD., 35%)을 사용하여 각각 pH 8과 pH

Table 1. Chemical properties of ammonia and ETA (Rhee 등, 2007).

	Unit	Ammonia	ETA
Molecular weigh	g/mol	17.03	61.08
Density	g/mL	0.6818	1.0180
Molting Point	℃	-77.75	10.5
Boiling Point	℃	-33.35	170.8
Diffusivity	10 ⁻⁵ · cm ² /s	1.957	1.124

Table 2. Experimental conditions and characteristic of synthesized ETA contained wastewater

	Single packed bed bipolar electrode reactor	Multi-paired packed bed bipolar electrode reactor
Applied electric potential (V)	100	100
Flow rate (mL/min)	10	10
Packed bed ratio (Bipolar electrode/Insulator,V/V)	1:2	1:2
COD (mg/L)	785	94
T-N (mg/L)	112	12.8
Conductivity (mS/cm)	10.35	0.14
EBCT (min)	100	100

11로 조절하였으며 실험수 수준으로 전기전도도를 조절하기 위하여 NaCl (Junsei Chemical, 99%)을 추가적으로 주입하였다. 높은 전기전도도에서 고압상 고전류가 흐르는 것을 방지하기 위하여 단일복극전기분해조에서의 적용전압은 100V로 유지하였다. 다중복극전기분해조는 두개의 단일복극전기분해조를 직렬로 연결하여 준비하였으며 주전극의 배열을 ‘양극-음극-양극’(Anode-Cathode-Anode, C-A-C) 및 ‘음극-양극-음극’(Cathode-Anode-Cathode, C-A-C)으로 배치하였다. 다중복극전기분해조 실험 시 추가적인 전기전도도의 조절은 없었으며 적용전압을 600V로 상승하여 실험하였다. 실험 중 복극전해조에서 온도, 전기전도도, 전류, 전압을 모니터링하였으며 COD, T-N, 질산성 질소, 암모니아성 질소 및 염소이온의 농도를 분석하였다.

2.3. 분석방법

COD는 U.S.EPA 5220D를 바탕으로 작성된 실험방법을 따라 분석하였다. 각 시료에 dichromate($Cr_2O_7^{2-}$)를 넣어 가열기(DRB200, HACH®)에서 150°C로 2시간 가열 후 Cr^{3+} 에 의해 발색된 시료를 620 nm에서 분광흡광계(HR2800 spectrophotometer, HACH®)를 사용하여 측정하였다. T-N은 과황산염을 이용한 흡광광도법(persulfate digestion method)을 사용하여 수중 총질소를 질산성질소로 전환 후 크로모트로핀산(chromotropic acid)을 사용하여 노란색으로 발색된 시료를 410 nm에서 측정하였다. 질산성질소는 크로모트로핀산을 이용한 흡광광도법(chromotropic acid method)을 사용하여 측정하였으며 암모니아는 살리실레이트(salicylate)를 이용한 발색법을 사용하여 측정하였다. 수중 염소이온은 티오시안제이수은법(mercuric thiocyanate method)을 사용하여 455 nm에서 측정하였다. 각 측정방법에서 제시된 측정 방해물질은 그 양이 매우 적어 영향을 무시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 단일복극전기분해조를 이용한 원전폐수 처리

3.1.1. 단일복극전기분해조에서 COD 및 T-N 제거

단일복극전해조에서 연속식 실험에 따른 COD 및 T-N의 제거 경향을 Fig. 4에 나타내었다. 반응이 시작된 후 60분동안 COD 및 T-N의 농도가 pH 8 및 11에서 일부 증가하는데, 이는 반응 초기 복극전기분해조 내부에서 ETA가 영가철 복극전극에 전기화학적으로 흡착 및 탈착 현상을 보인것으로 추측된다. 직접적으로 ETA를 복극전극을 이용하여 처리한 연구 또는 철 전극을 이용한 전기화학적 산화연구는 미흡한 수준이지만, primary, secondary, tertiary amine을 이용한 전기화학적 산화연구(Adenier 등, 2004)에서 primary amine (n-butylamine)

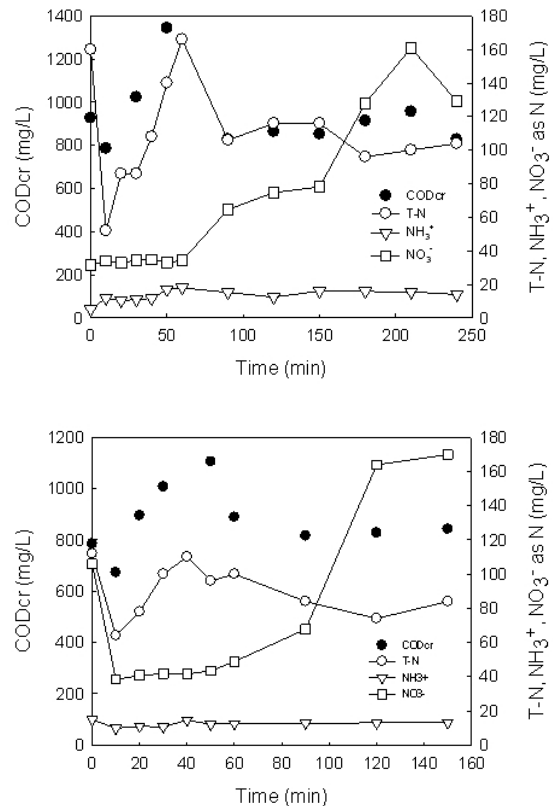


Fig. 4. Concentrations of CODcr, T-N, NH_3^+ and NO_3^- in effluent during the reaction time ((a) pH 8 and (b) pH 11). Initial concentration of COD was 927 mg/L and T-N was 160 mg N/L at pH 8 and initial concentration of COD was 785 mg/L and T-N was 112 mg N/L at pH 11, respectively.

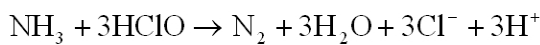
의 전극표면에서 grafting현상이 secondary, tertiary amine에 비하여 많이 일어나며, 전극 표면에서 전자교환을 방해할 수준으로 전극 표면이 덮힌다고 보고하였다(Duvall 등, 1999). 본 연구에서도 primary amine의 일종인 ETA가 철 전극표면에 흡착되는 현상이 반응초기 나타났으며, 이러한 현상에 의해 COD 및 T-N의 농도가 예측과는 다른 거동을 보인 것으로 추측된다. NO_3^- 의 경우 반응이 시작된 후 지속적으로 검출되었으며 최종적으로 160 mg/L 이상이 검출되었다. T-N과 NO_3^- 농도변화의 관계를 바탕으로 NH_3^+ 이 NO_3^- 까지 산화되었지만 N_2 의 형태로 전환되어 수중에서 대기중으로 탈기는 이루어지지 못한 것으로 추측하였다. 결과적으로 COD와 T-N의 제거가 pH 8 및 11인 경우 모두 유의(有意)한 수준으로 이루어지지 않았기 때

문에 폐수의 초기 pH 상태가 ETA에 의해 유발된 COD와 T-N을 전기화학적으로 처리하는데 주요 인자가 아니라는 결론을 내렸다.

3.1.2. 단일복극전기분해조에서 Cl⁻ 및 pH 변화

전기전도도를 조절하기 위하여 추가적으로 주입된 NaCl에 의하여 모의폐수의 [Cl⁻]₀는 약 2,000 mg/L 정도를 나타내었으며 반응시간이 지나면서 약간의 농도감소는 있었지만 유의한 농도 변화는 발생하지 않았다. 이는 Cl⁻가 산화되어 Cl₂가 되거나 미세복극 및 주전극 표면에 흡착되지 않았음을 의미한다. Cl⁻는 수중에서 산화되어 HClO 또는 OCl⁻를 생성하며(Chiang 등, 1995), 이는 식(2) 및 (3)에 따라 COD 및 T-N의 전기화학적 간접산화에 영향을 준다 (Van Hege 등, 2004; Yeon 등, 2007).

식(1)



식(2)

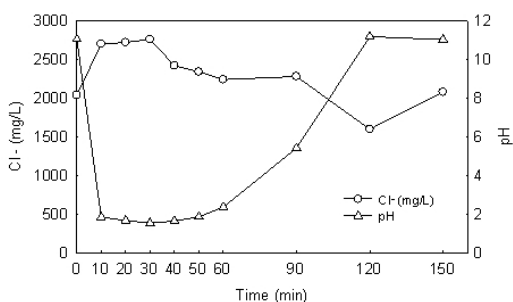
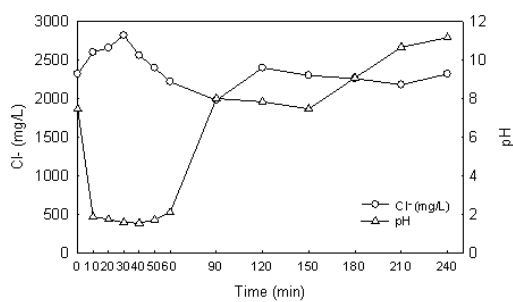
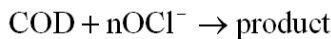


Fig. 5. Concentration of chloride (Cl⁻) and pH in effluent during the reaction time ((a) pH 8 and (b) pH 11). Initial concentration of Cl⁻ was 2,320 mg/L at pH 8 and 2,040 mg/L at pH 11, respectively.

Fig. 5를 보면 pH가 반응 시작 후 60분 동안 pH 2 부근까지 낮아진 것을 확인할 수 있는데 이는 식 (2)에 의한 영향 및 물의 전기분해에 의한 pH의 변화가 그 원인으로 생각된다. 또한 식 (2)에 의해 NH₃의 농도는 감소하지만 Cl⁻의 농도는 크게 변화가 이루어지지 않는다. 반응시간이 60분이상 지나면 pH는 본래의 수준으로 회복되고 COD와 T-N의 농도 변화가 없음을 통해 반응기 내부가 전기화학적 평형상태에 도달했을 것이라 추측하였다. 이를 바탕으로 폐수의 초기 pH 변화를 통해 전기분해에 필요한 산화환원 전위를 얻는 것은 무리가 있으며 복극전기분해조에 적용하는 전압, 전류 등의 인자변화가 주요할 것이라 판단하였다.

3.1.3. 단일복극전기분해조에서 전류 및 온도변화

전류와 온도는 pH 8 및 11에서 모두 반응시간 동안 증가하는 추세가 비슷하였다(Fig. 7). 온도와 전류와의 관계를 관찰하기 위하여 전류의

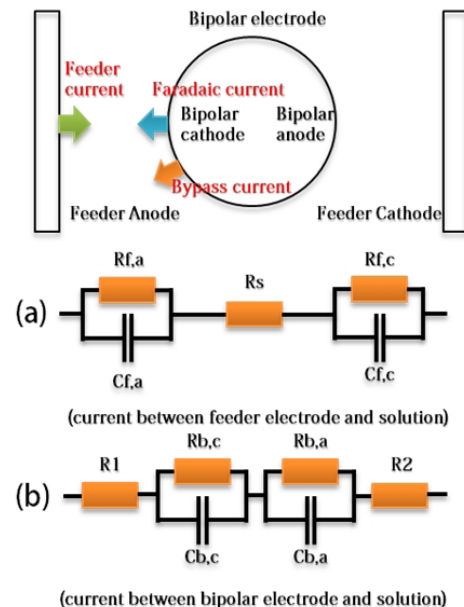


Fig. 6. Schematic diagram and equivalent circuit diagram of bypass current on a single bipolar electrode (where R_{f,a} and R_{f,c} : resistance of feeder electrode, C_{f,a} and C_{f,c} : capacitance of feeder electrode, R_s : resistance of solution, R₁ and R₂ : Ohmic resistance at interface between electrode and solution, R_{b,c} and R_{b,a} : resistance of bipolar electrode, C_{b,c} and C_{b,a} : capacitance of bipolar electrode)

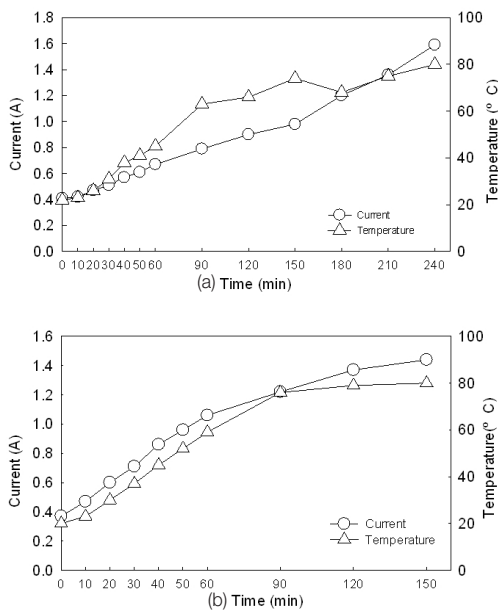


Fig. 7. Degree of temperature and intensity of current during the reaction time ((a) pH 8 and (b) pH 11). Initial current intensity at pH 8 was 0.41A and 0.37A at pH 11.

증가에 따른 온도의 증가지수 ($|dT/di|$)를 비교 하였으며, 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 단일복극전기분해조에서 전류의 증가에 따른 온도의 증가지수는 0~200으로 나타났다. 온도의 증가는 시스템에서 반응에 참여하지 못한 바이패스 (bypass)전류 때문인 것으로 판단된다. 복극전기분해조에 생성되는 바이패스전류는 Fig. 6과 같이 나타낼 수 있으며 주전극에서 공급되는 전류와 바이패스전류의 관계는 식(3)과 같다 (Wodiunig 등, 2000). Fig. 6 (a)는 주전극과 전해질 사이의 등가회로를 나타내며, (b)는 복극전극과 전해질 사이의 등가회로를 나타낸다. 등가회로를 구성하는 성분($R_1, R_{b,c}, C_{b,c}, R_{b,a}, C_{b,a}, R_2$)을 단일저항(R_b)으로 대신할 수 있으며, 이는 (a)의 복극전극의 저항(R_b)와 같다. 일반적으로 미세복극의 전기전도도가 전해질의 전기전도도보다 높으므로 주전극에서 복극전기분해조로 공급된 전류(feeder current)는 시스템으로 전달되지만 저항(R_s)이 감소하면 식(3)에 따라 바이패스 전류가 증가하게 된다. 바이패스 전류에 의해 전해질의 온도가 증가하면 전해질의 저항이 감소하게 되고 식(3)에 의해 바이패스

의 전류가 증가하는 현상이 발생된다. 이러한 피드백현상은 반응시간동안 계속 진행되어 온도를 계속 상승시킨 것으로 판단된다.

식(3)

$$\Psi = \frac{i_{bypass}}{i_{bypass} + i_{bipolar}} = \frac{R_b}{R_s + R_b}$$

(i_{bypass} :바이패스 전류, $i_{bipolar}$:복극전극에 흐르는 전류, R_b :복극전극 저항, R_s :전해질 저항)

3.1.4. 단일복극전기분해조에서 전류효율

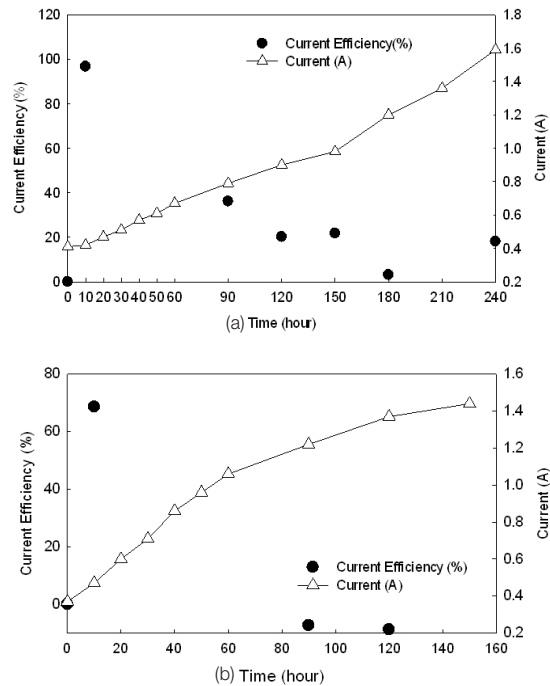


Fig. 8. Current efficiency in electrochemical oxidation of ETA at (a) pH 8 and (b) pH 11

복극전기분해조의 전류효율은 앞선 연구에서 제시한 식(4)(Guvenc 등, 2001; Kusakabe 등, 1982; Yavuz 등, 2008)를 바탕으로 계산하였으며 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 본 연구에서는 ETA가 전기분해에 의해 완전히 산화되는데 필요한 전자의 수(n)를 ETA가 전기화학적으로 완전산화 (electrochemical combustion)되는데 필요한 전자의 양이라 가정하고, 다음 식 (4)~(6)에 따라 계산하였다. 이때 전기화학적

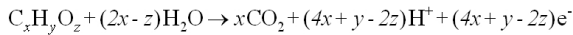
산화는 전극표면에서의 직접적인 산화과정으로 한정하여 계산하였다 (Gherardini 등, 2001).

식(4)

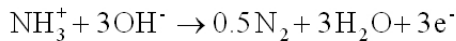
$$\text{Current efficiency (\%)} = \frac{100 \cdot \Delta c \cdot n \cdot F}{i_t \cdot t}$$

(Δc : ETA 제거량(mol), n :반응에 참여한 전자 수, F :페러데이 상수(96,485C/mol), i_t :총전류, t :시간)

식(5)



식(6)



식(6)에 따르면 산화에 소모된 전자의 수는 $4x+y-2z$ 이므로, ETA의 경우 $n=11$ 이 된다. 식(6)에서 산화되는데 필요한 전자의 수는 3개 이므로, ETA 1개 분자가 산화되는데 필요한 총 전자의 수는 14로 정하였다. 기타 염소의 산화 및 환원등에 소모된 전자의 수는 무시하였다. 단일복극전기분해조를 사용한 실험에서는 ETA의 분해가 이루어지지 않았기 때문에 전류효율은 0에 가까운 값을 나타낸다. 복극전기분해조에서 소모되는 전류는 반응시간에 걸쳐 지속적으로 증가하지만 계산된 전류효율이 0에 가까우므로, 반응기 내부의 전류는 ETA의 분해에 사용되지 못했다는 것을 유추할수있으며 대부분의 전류가 전해질의 온도를 상승하는데 사용된 것을 알 수 있다.

3.2. 다중복극전기분해조를 이용한 원전폐수처리

앞선 3.1의 결과들을 통하여 초기 pH조건이 전기화학적으로 ETA를 제거하는 주요 인자가 아님을 확인하였다. Kusakabe등(Kusakabe 등, 1982)은 복극전극의 전해능력이 낮은전압에서 유효하지 않는다고 하였으며 Goodridge등(Goodridge 등, 1977)은 일반적으로 복극전기분해조는 낮은 전기전도도의 전해질에서 유효하다고 보고하였다. 따라서 적용 전압을 600V로

증가시키고 추가적으로 전해질을 주입하지 않은 다중복극전기분해조를 설계하였으며 제작형태는 Fig. 3(b)와 같다. 두개의 단일복극전기분해조를 연결하여 만든 다중복극전기분해조는 주전극의 배열방법에 따라 '양극-음극-양극'(A-C-A)배열과 '음극-양극-음극'(C-A-C)배열의 다중복극전기분해조를 제작하여 COD 및 T-N 제거 실험을 수행하였다.

3.2.1. 다중복극전기분해조에서 COD 및 T-N 제거

다중복극전해조를 사용시 COD 및 T-N의 제거 결과를 Fig. 9 및 Table 3에 나타내었다. COD의 제거효율은 C-A-C가 높았던 반면 T-N의 제거 효율은 A-C-A가 더 높은 것으로 나타났으며 제거 속도는 모두 C-A-C에서 높게 나타났다. 또한 NO_3^- 의 농도가 반응이 시작되며 증가하였다가 다시 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이를 통해 NH_3 가 N_2 로 탈기되는 산화환원 반응의 중간생성물질로 NO_3^- 가 있음을 추측할 수 있다. 실험결과를 바탕으로, C-A-C에서는 두개의 음극 사이에 위치한 양극에 의해 미세복극

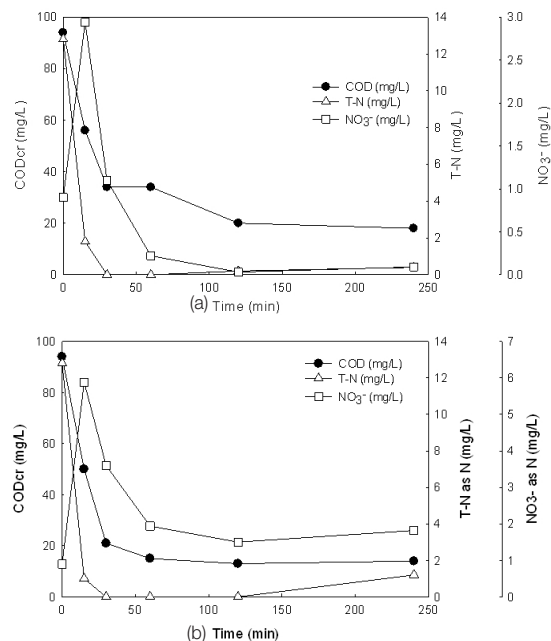


Fig. 9. CODcr, T-N, and NO_3^- concentrations during reaction time. (a) is A-C-A and (b) is C-A-C multi-paired packed bed bipolar electrode reactor. Initial concentration of CODcr was 94 mg/L and T-N was 12.8 mg/L.

Table 3. Removal ratio and removal rate in A-C-A and C-A-C system. Reaction rate was calculated by assuming as first order reaction, t_f is terminal time of reaction,

		Removal COD (%)	k_{obs} (min^{-1})	t_f (min)	Removal T-N (%)	k_{obs} (min^{-1})	t_f (min)
single	pH 8	10.79	-	240	35	-	240
	pH 11	-	-	150	25	-	150
Multipaired	A-C-A	80.85	0.0189	240	96.88	0.1332	240
	C-A-C	85.11	0.0418	240	90.63	0.1708	150

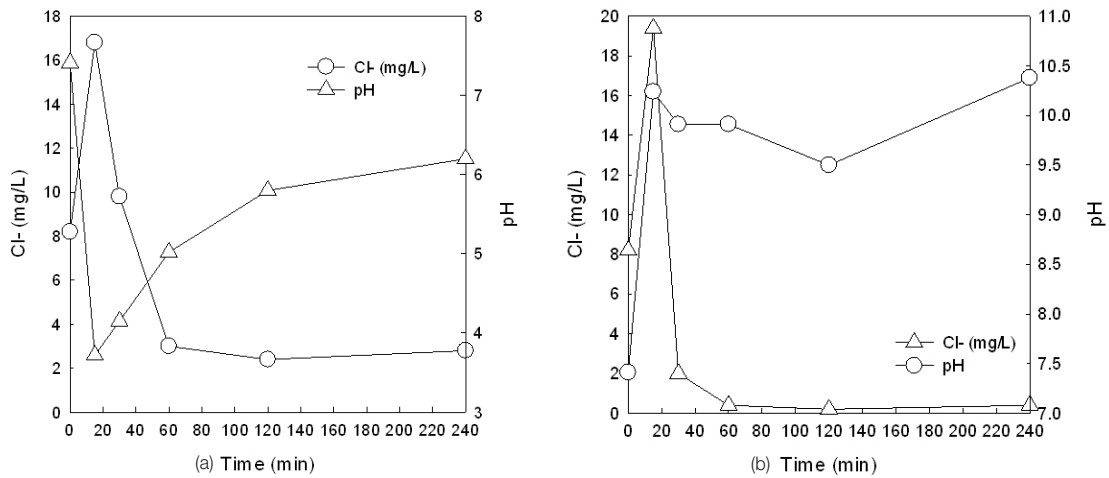


Fig. 10. Concentration of Cl^- and pH at (a) A-C-A and (b) C-A-C system during the reaction time. Initial concentration of Cl^- was 8.2 mg/L.

의 산화전위가 상대적으로 높아졌으므로 COD의 산화처리가 A-C-A에 비하여 상대적으로 많이 이루어진 것이라 판단하였으며, A-C-A에서는 두 개의 양극 사이에 위치한 음극에 의해 미세복극의 환원 전위가 더욱 우세하였기 때문에 중간 생성물질인 NO_3^- 의 환원제거가 조금 더 많이 이루어진 것이라 판단하였다.

3.2.2. 다중복극전기분해조에서 Cl^- 및 pH 변화

다중복극전기분해조의 Cl^- 및 pH 변화를 Fig. 10에 나타내었다. Cl^- 의 농도는 반응초기 크게 증가하였으나 이내 감소하였으며 A-C-A에서 약 65.9%, C-A-C에서는 95.1%의 Cl^- 제거율을 나타내었다. 또한 COD 및 T-N의 산화처리와 Cl^- 의 농도 감소가 유사한 추세를 보이며 C-A-C에서 COD의 제거 및 Cl^- 의 제거 모두 상대적으로 높게 나타났다. 이는 앞서 언급한 식 (2)의 영향 때문인 것으로 추측된다. 반응 초

기 pH가 낮은 이유는 식(2) 및 (6)과 같이 ETA가 전기화학적으로 산화되는 과정 중발생되는 수소 이온의 영향으로 생각되며, 고농도의 ETA에서 암모니아의 일부 산화에 의해 pH가 감소된 3.1.2.의 결과와 달리, 저농도의 ETA에서 COD 및 T-N이 모두 제거된 3.2.2의 결과는 COD의 산화에 의한 수소 이온의 공급이 pH에 영향을 준 것으로 판단된다. 또한 Cl^- 의 농도가 감소하면 pH가 회복되는 것을 알 수 있다.

3.2.3. 다중복극전기분해조에서 전류 및 온도변화

다중복극전기분해조의 전류 및 온도의 변화를 Fig. 11에 도시하였다. 다중복극전기분해조에서 전류의 증가에 따른 온도의 증가지수($|\text{dT}/\text{di}|$)는 최대 2,000으로 나타났다. 반응초기 전류값이 감소하는 현상이 A-C-A 및 C-A-C에서 모두 발생하였는데 이는 전극표면에서 Cl_2 및 O_2 가 발생하여 분극현상에 의해 초기 전류값이

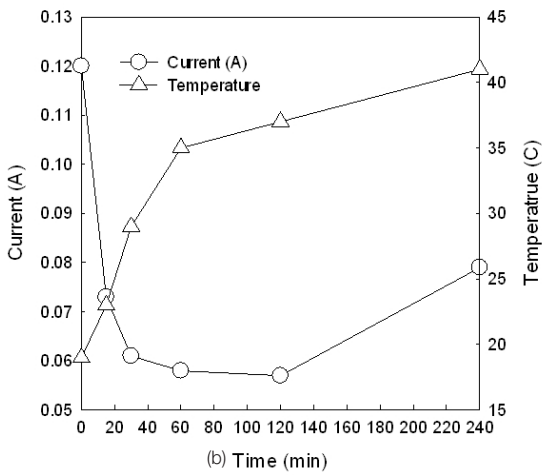
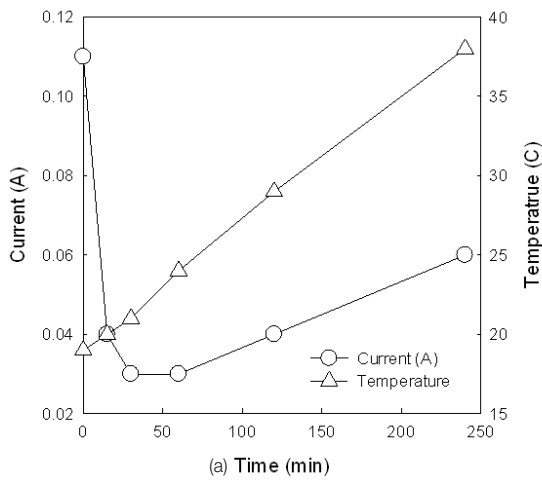


Fig. 11. Degree of temperature and intensity of current during the reaction time ((a) A-C-A and (b) C-A-C system). Initial current at A-C-A was 0,11A and C-A-C was 0,12A.

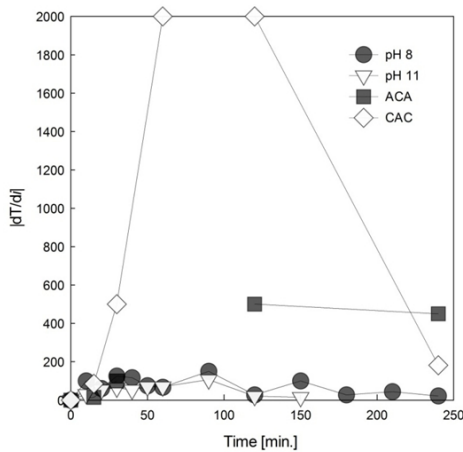


Fig. 12. Relation between temperature and current in the packed bed bipolar electrode reactor

낮아진 것으로 판단된다. 단일복극전기분해조와 다중복극전기분해조에서 전류의 변화와 온도변화의 관계를 분석한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 단일복극전기분해조에 비하여 다중복극전기분해조의 전류 증가에 따른 온도 증가량이 큰 것을 확인하였으며, 특히 다중복극전기분해조에서는 전류가 감소함에도 불구하고 온도가 증가하는 구간이 있는것으로 분석되었는데 이는 ETA가 산화되어 수중에서 제거되었을 뿐 아니라 수중의 Cl⁻ 역시 감소하여 폐수의 전기전도도가 감소하게 되어 전체 저항이 증가하였기 때문인 것으로 추측된다.

3.2.4. 다중복극전기분해조에서 전류효율

다중복극전기분해조의 전류효율은 앞서 사용한 식(4)를 사용하여 계산하였으며 결과를

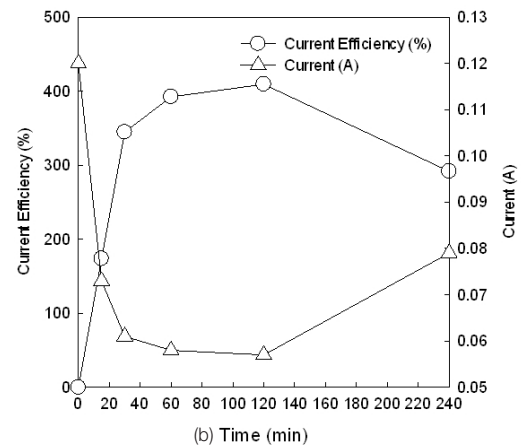
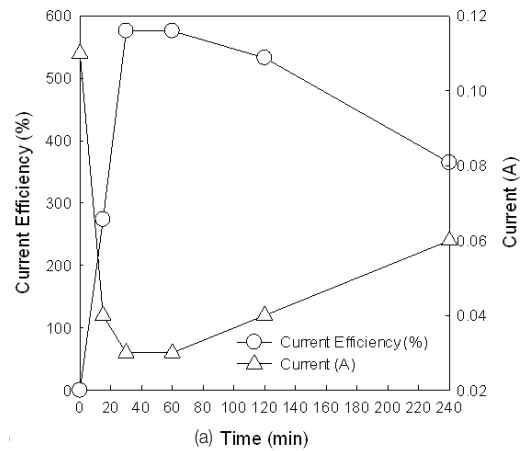


Fig. 13. Current efficiency in electrochemical oxidation of ETA at (a) A-C-A and (b) C-A-C system. A number of consumed electrons in ETA degradation pathway were assumed as 14.

Fig. 13에 도시하였다. A-C-A에서 전류효율은 약 300~500%를 나타내었으며 전류는 0.06A 이하로 흘렸다. C-A-C에서 전류효율은 약 250~350%로 나타났으며 전류는 0.08A 이하로 유지되었다. 전류효율이 100% 이상인 것은 주전극에 작용한 전류 외에 추가적인 전류가 복극전극에서 발생하여 전기화학적 작용을 했음을 의미한다(Kusakabe 등, 1982). Guvenc 등(Guvenc 등, 2001)은 전류효율이 100% 이상을 나타내는 이유로 전극표면에서 부가적으로 일어나는 산소발생에 의한 촉매적 효과를 제시하였다. 복극전기분해조는 기존의 단극식 전기분해조에 비하여 낮은 전력소모 및 높은 처리 효율을 기대할 수 있기 때문에 산업폐수의 경제적 처리가 가능할 것이라 판단된다.

4. 결론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) ETA에 의해 유발된 COD와 T-N의 전기화학적 처리는 적용전압이 100V 경우 초기 pH에 상관없이 모두 유의한 처리효율을 얻지 못하였으며 이를 바탕으로 초기 pH 조건은 전기화학적 처리에 큰 영향을 주지 않음을 확인하였다.
- 2) 복극전기분해조에서 전류와 온도의 증가는 관계가 있으며, 전류가 상승하는 이유는 반응기 내부의 바이패스전류 때문인 것으로 판단된다. 바이패스전류가 상승하기 시작하면 전해질의 온도가 증가하게 되고, 증가한 온도가 이온의 이동도를 증가시켜 다시 전류가 증가하는 피드백 현상이 일어나는 것으로 추측하였다.
- 3) 다중복극전기분해조에서 전압을 600V로 증가하여 실험한 결과, C-A-C에서는 COD의 제거율이 80.85%, T-N의 제거율이 96.88%였으며 A-C-A에서는 COD의 제거율이 85.11%, T-N의 제거율이 90.63%였다. COD 및 T-N의 제거율은 중간에 삽입된 주전극의 영향을 주로 받는

것으로 추측되며 각 반응 모델은 1차 반응 모델을 근접하게 따르는 것으로 나타났다.

- 4) 단일복극전기분해조에서는 전류의 증가에 따른 온도의 증가지수 $|dT/di|$ 는 0~200인 반면, 다중복극전기분해조에서는 $|dT/di|$ 가 최대 2,000으로 계산되었다. 이는 고전압상에서 바이패스전류가 온도 상승을 가속시킨 것으로 판단된다.
- 5) 복극전기분해조는 단극전기분해조에 비하여 높은 전류효율을 얻을 수 있다. 실험결과 A-C-A 배열의 다중복극전기분해조에서는 300~500%, C-A-C 배열의 다중복극전기분해조에서는 250~350%로 100% 이상의 전류효율을 나타내었다. 이를 통해 주전극을 통해 복극전기분해조에 공급된 전류 외에 복극전극에서 추가적인 전류가 생성되어 오염물질의 처리를 도운 것으로 판단하였다. 따라서 복극전기분해조를 원전폐수를 포함한 산업폐수에 적용시 우수한 전류효율을 바탕으로 경제적인 산업폐수처리가 가능할 것으로 판단된다.

감사의글

본 연구는 서울시산학협력단사업 '특허기술상품화기술개발 지원사업(과제번호:PA100095)'의 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다

참고문헌

- 현준택 (2007), 생물학적 방법에 의한 Monoethanolamine의 분해 연구, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 22(3), 157-161.
- Adenier, A., Chehimi, M. M., Gallardo, I., Pinson, J. and Vilà, N. (2004), Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces, *Langmuir*, 20(19), 8243-8253.
- Awang, Z. B., Bashir, M. J. K., Kutty, S. R. M. and Isa, M. H. (2011), Post-treatment of slaughterhouse wastewater using electrochemical oxidation, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15(2), 229-237.

- Botheju, D., Li, Y., Hovland, J., Haugen, H. A. and Bakke, R. (2011), Biological treatment of amine wastes generated in post combustion CO₂ capture, *Energy Procedia*, 4(0), 496-503.
- Cattant, F., Crusset, D. and Féron, D. (2008), Corrosion issues in nuclear industry today, *Materials Today*, 11(10), 32-37.
- Chiang, L.-C., Chang, J.-E. and Wen, T.-C. (1995), Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research*, 29(2), 671-678.
- Donten, M., Hyk, W., Ciszowska, M. and Stojek, Z. (1997), Electrooxidation of ammonia and simple amines at titanium electrodes modified with a mixture of ruthenium and titanium dioxides, *Electroanalysis*, 9(10), 751-754.
- Duvall, S. H. and McCreery, R. L. (1999), Control of Catechol and Hydroquinone Electron-Transfer Kinetics on Native and Modified Glassy Carbon Electrodes, *Analytical Chemistry*, 71(20), 4594-4602.
- Ge, J., Qu, J., Lei, P. and Liu, H. (2004), New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, *Separation and Purification Technology*, 36(1), 33-39.
- Gherardini, L., Michaud, P. A., Panizza, M., Cominellis, C. and Vatisas, N. (2001), Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (ϕ), *Journal of The Electrochemical Society*, 148(6), D78-D82.
- Goodridge, F., King, C. J. H. and Wright, A. R. (1977), The behaviour of bipolar packed-bed electrodes, *Electrochimica Acta*, 22(4), 347-352.
- Guvenc, A. and Karabacakoglu, B. (2001), Study of the Effect of Number of Layers on the Electrosynthesis of Cobalt(III) Acetate in a Bipolar Packed-Bed Flow Reactor, *Turkish Journal of Chemistry*, 25(4), 461-468.
- Harimurti, S., Dutta, B., Ariff, I., Chakrabarti, S. and Vione, D. (2010), Degradation of Monoethanolamine in Aqueous Solution by Fenton's Reagent with Biological Post-treatment, *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1), 273-286.
- Kodým, R., Bouzek, K., Šnita, D. and Thonstad, J. (2007), Potential and current density distributions along a bipolar electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(11), 1303-1312.
- Kusakabe, K., Morooka, S. and Kato, Y. (1982), Current paths and electrolysis efficiency in bipolar packed-bed electrodes, *Journal of chemical engineering of Japan*, 15(1), 45-50.
- Lin, S. H., Shyu, C. T. and Sun, M. C. (1998), Saline wastewater treatment by electrochemical method, *Water Research*, 32(4), 1059-1066.
- Nordmann, F. (2004), Aspects on chemistry in French nuclear power plants. International Conference on the Properties of Water and Steam, *Kyoto, Japan*
- Raught, D. P., Foutch, G. L. and Apblett, A. (2005), Ion exchange resin fouling by organic amines in secondary systems at U.S. nuclear power plants, *Power Plant Chemistry*, 7(12), 741-747.
- Rhee, I.-H., Ahn, H.-K. and Jung, H.-J. (2007), Effect of pH and Temperature on Condensation and dissolution, International Conference on Signal Processing, Robotics and Automation, Corfu Island, Greece, WSEAS.
- Sakakibara, Y. and Nakayama, T. (2001), A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification, *Water Research*, 35(3), 768-778.
- Saracco, G., Solarino, L., Aigotti, R., Specchia, V. and Maja, M. (2000), Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations, *Electrochimica Acta*, 46(2-3), 373-380.

- Van Hege, K., Verhaege, M. and Verstraete, W. (2004), Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates, *Water Research*, 38(6), 1550-1558.
- Wang, C.-T., Chou, W.-L. and Kuo, Y.-M. (2009), Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation, *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 81-86.
- Wodiunig, S., Bokeloh, F. and Comninellis, C. (2000), Electrochemical promotion of bipolar electrodes: an estimation of the current bypass, *Electrochimica Acta*, 46(2-3), 357-363.
- Xiong, Y., He, C., Karlsson, H. T. and Zhu, X. (2003), Performance of three-phase three-dimensional electrode reactor for the reduction of COD in simulated wastewater-containing phenol, *Chemosphere*, 50(1), 131-136.
- Yavuz, Y., Koparal, A. S., X015f, Ogutveren, U. B. and X (2008), Phenol Degradation in a Bipolar Trickle Tower Reactor Using Boron-Doped Diamond Electrode, *Journal of Environmental Engineering*, 134(1), 24-31.
- Yeon, K.-H., Song, J.-H., Shim, J., Moon, S.-H., Jeong, Y.-U. and Joo, H.-Y. (2007), Integrating electrochemical processes with electro dialysis reversal and electro-oxidation to minimize COD and T-N at wastewater treatment facilities of power plants, *Desalination*, 202(1-3), 400-410.