

## 전기분해에 의한 고농도 질소 제거의 특성

길대수 · 이병헌 · 최해경 · 권동민

부경대학교 환경공학과

(1999년 7월 30일 접수, 1999년 10월 29일 채택)

## Removing High Concentration Nitrogen by Electrolysis

Dae-Soo Gil · Byung-Hun Lee · Hae-Kyoung Choi · Dong-Min Kwon

*Dept. of Environmental Engineering, Pukyong National University*

### ABSTRACT

Laboratory experiments were conducted to investigate characteristics for removing ammonia-nitrogens by electrolysis methods. A stainless steel plate is used as the cathode and either IrO<sub>2</sub>/Ti plate serves as the anode. Experiments were conducted to examine the effects of the operating conditions, such as the current density, retention time, electrode gap, Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N on the NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal efficiency. Possible optimum range for these operating variables are experimentally determined.

The NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 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 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N ratio was about 20.0 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N when NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal obtained 73 %. Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N ratio needs 27.6 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N so as to NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N completely remove. The removal efficiency of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N increase with current density, retention time and Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N ratio, but decreased with increasing electrode gap.

The relationship of operating conditions and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal efficiencies are

$$\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{re}} (\%) = 14.5364(\text{Current density})^{0.7093} \times (\text{HRT})^{1.0060} \times (\text{Gap})^{-0.9926} \times (\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+\text{-N})^{1.0024}$$

With adding COD or/and alkalinity, relationships are

$$\text{NH}_4^+\text{-N}_{\text{re}} (\%) = 9.8408(\text{Current density})^{0.6232} \times (\text{HRT})^{1.0534}$$

There existed a competition between the removals for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and COD<sub>C</sub>, during electrolysis, the removal of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N was shown to be dominant. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal was high as addition of glucose and alkalinity.

---

Key Words : Electrolysis, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N Removal, Current Density, Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N Ratio

## 요 약 문

전기분해에 의한 암모니아의 제거 특성을 조사하기 위한 실험을 수행하였다. 양극판은 티타늄에 이산화이리듐을 전착한 IrO<sub>2</sub>/Ti 극판으로 하였으며, 음극판은 스테인리스 스틸판을 사용하였다. 전류밀도, 체류시간, 전극간격 및 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비 등의 운전조건에 대한 암모니아 제거 특성을 조사하여 전기분해의 최적 운전조건을 결정하였다.

판형태의 양극판과 망형태의 양극판을 사용하여 동일 전류밀도에서 암모니아의 처리효과는 비슷한 것으로 나타났으나, 유효 극판면적이 적은 망형태의 극판을 사용함으로써 전력비를 감소할 수 있었다. 암모니아성 질소에 대한 염소첨가비 20.0 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N에서 약 73 %의 제거율을 보였으며, 암모니아를 완전히 제거하는데 27.6 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N이 필요하였다. 암모니아의 제거는 전류밀도, 체류시간 및 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비에 따라 높았으며, 전극간격은 줄수록 효과적인 것으로 나타났다. 운전인자와 암모니아 제거율과의 관계는 아래와 같이 나타났다.

$$\text{NH}_4^+-\text{N}_{re} (\%) = 14.5364(\text{Current density})^{0.7093} \times (\text{HRT})^{1.0060} \times (\text{Gap})^{-0.9926} \times (\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+-\text{N})^{1.0024}$$

COD와 알칼리도를 첨가한 경우 암모니아 제거는 더 높게 나타났으며, 운전인자와의 관계식은 아래와 같이 나타났다.

$$\text{NH}_4^+-\text{N}_{re} (\%) = 9.8408(\text{Current density})^{0.6232} \times (\text{HRT})^{1.0534}$$

유기물질과 질소를 동시에 전기분해할 경우 두 물질간은 경쟁관계에 있으며, 암모니아 제거가 지배적인 것으로 나타났다. 암모니아 제거는 유기물질 및 알칼리도를 주입함으로써 높게 나타났다.

주제어 : 전기분해, 암모니아 제거, 전류밀도, Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비

## 1. 서 론

전기분해에 의한 폐수처리는 지하수의 질산염<sup>1)</sup>, 양식장 폐수의 암모니아<sup>2,3)</sup> 등, 많은 종류의 폐수에 처리 가능성이 연구되었다.

전기 화학적인 수처리 방법은 철이나 알루미늄을 전극으로 사용한 전기응집과 불용성 전극(DSA, Dimensionally Stable Anode)을 사용한 전기분해로 구분할 수 있다. 전기분해에 의한 폐수처리 원리는 전극표면에서 전자의 이동에 의해 오염물이 파괴되는 직접 분해와 수용액 중에서 발생하는 산화력이 강한 중간 생성물에 의해 오염물이 산화 분해되는 간접 분해로 구분된다<sup>4)</sup>. 또한 불용성 극판을 양극으로 사용한 전기분해는 전기응집에 의한 폐수처리와는 달리 극판의 손실이 없으며, 질소 제거가 양호한 장점이 있다. 또한 질소를 제거함에 있어서 질산화

과정을 거치지 않기 때문에 처리시간을 단축시킬 수 있고 탈질소에 필요한 소요부지를 줄일 수 있으며, 슬러지 생산량이 거의 없기 때문에 생물학적 처리와 화학적 응집 처리의 단점을 보완할 수 있는 공정이다.

전기분해에 의한 폐수처리는 국내·외에서 많이 연구되고 있으나, 국내에서의 전기분해에 대한 연구는 철이나 알루미늄을 이용한 전기응집 또는 전기부상에 의한 처리가 대부분이며 특정 운전조건이 명확히 설정되지 않았다. 따라서 본 연구는 합성 조제한 폐수의 암모니아를 전기분해하여 각각 처리 특성을 파악하고, 유기물질 및 알칼리도를 첨가하여 동시에 전기분해할 경우 유기물질 및 알칼리도의 영향을 조사하였다. 또한 전류밀도, 체류시간, 전극간격, 염소이온 농도 등의 운전조건에 따른 처리 특성을 비교하여 최적의 운전조건을 설정하고자 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  $10 \times 5.4 \text{ cm}^2$ 로 제작하여 전체 용적 3.1 L 중 유효부피를 2.5 L로 하였다. 합성폐수의 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 전류밀도에 따른 전류를 공급하였다.

양극판(Anode)은 염소가스 발생 및 극판의 전자 방출로 유발되는 극판 부식을 방지하기 위해 티타늄(Ti)에 이산화이리듐( $\text{IrO}_2$ )을 전착한 불용성 극판

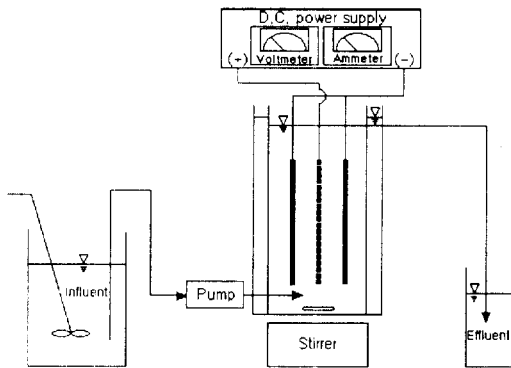


Fig. 1. Schematic diagram of electrolytic cell.

판(Dimensionally Stable Anode, DSA)으로 하였으며, 음극판(Cathode)은 스테인리스 스틸판을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

전기분해에 의한 폐수처리 실험은 운전인자에 따른 처리 특성을 파악하고자 전류밀도, 반응시간, 전극간격 등을 변화하였으며, 각 실험조건 및 합성폐수의 수질농도는 Table 1에 나타내었다. 전극면적에 따른 처리특성을 비교하고자 유효면적이  $600 \text{ cm}^2$ 인 판형태의 양극과 망형태로 유효면적이  $100 \text{ cm}^2$ 의 극판을 사용하였다. 염소 첨가에 따른 질소 제거 특성을 조사하기 위해 염소이온을 5,000~25,000 mg/L까지 변화시켰다. 전류밀도는  $0.5 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 의 범위에서  $1 \text{ A/dm}^2$  단위로 조정하였으며, 체류시간은 0.5~5.0시간의 범위에서 1시간 단위로 변화시켰으며, 전극간격은 5~25 mm로 5 mm 단위로 전기분해 반응조 측면의 홈에 따라 변화시켜 각 조건별 유기물질 및 질소의 처리특성을 비교하여 적정 운전조건을 파악하였다.

유기물질 및 알칼리도가 암모니아의 전기분해에 미치는 영향을 조사하기 위해 글루코오스를 사용하여  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  15,000 mg/L로 첨가하였으며, 암모니아성 질소 농도는 2,000 mg/L로 주입하였다. 중탄산나트륨을 첨가하여 6,000 mg/L의 알칼리도를 공급함으로써 알칼리도의 영향을 비교하였다.

### 2.3. 분석 방법

전기분해 전후의 원수와 처리수의 수질평가를 위한 각 항목별 분석방법과 기기는 Table 2에 나타내

Table 1. Operating conditions of electrochemical treatment

Operating condition	Unit	Varied range	Remarks
Chloride	mg/L	5,000~25,000	NaCl
Current density	$\text{A/dm}^2$	0.5~5.0	Ammeter
Electrode gap	mm	5~25	Human work
HRT	hrs	0.5~4.0	Influent pump
$\text{COD}_{\text{Cr}}$	mg/L	15,000	Glucose
$\text{NH}_4^+-\text{N}$	mg/L	2,000	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Alkalinity (as $\text{CaCO}_3$ )	mg/L	6,000	$\text{NaHCO}_3$

Table 2. Analytical methods and instruments

	Method and Instrument
pH	pH meter (Corning, type 254)
Chloride ion	Chloride electrode method(Orion)
Free Chlorine	DPD ferrous method
Combined Chlorine	DPD ferrous method
COD <sub>Cr</sub>	Potassium dichromate reflux method
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Ammonia electrode method(Orion)
NO <sub>2</sub> -N	Absorptiometric analysis
NO <sub>3</sub> -N	Ultraviolet absorptiometric analysis
Alkalinity	Jenkins method

었다. 질소에 대한 염소이온 첨가비를 달리하여 각 운전인자의 변화에 따른 오염물질의 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. 염소이온 및 암모니아 등의 분석은 Standard Methods에 의거하여 측정하였으며, 알칼리도는 Jenkins method<sup>5)</sup>에 의한 방법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 양극판 면적에 따른 질소 제거

전극판 면적에 따른 질소 제거율을 비교하기 위해 암모니아성 질소 2,000 mg/L, Cl<sup>-</sup> 5,000 mg/L로 합성폐수를 조제하여 양극판의 면적은 판형태의 600 cm<sup>2</sup>와 망형태로 유효면적이 100 cm<sup>2</sup>(빈 공간 500 cm<sup>2</sup>)인 경우에 대하여 전류밀도, 체류시간 등이 동일한 운전조건에서 질소 제거율을 Fig. 3에 비교하였다.

2시간의 체류시간에서 전극간격은 15 mm로 유지하고 전류밀도를 0.5~4 A/dm<sup>2</sup>까지 변화시킨 결과, 전류밀도의 증가에 따라 암모니아의 제거효율이 증가하는 경향과 제거율이 비슷하게 나타나 양극판의 면적에 따른 차이는 보이지 않았다. 암모니아의 제거효율은 전체적으로 40 % 이하로 낮게 나타나 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비 등의 운전조건을 높게 할 필요가 있다.

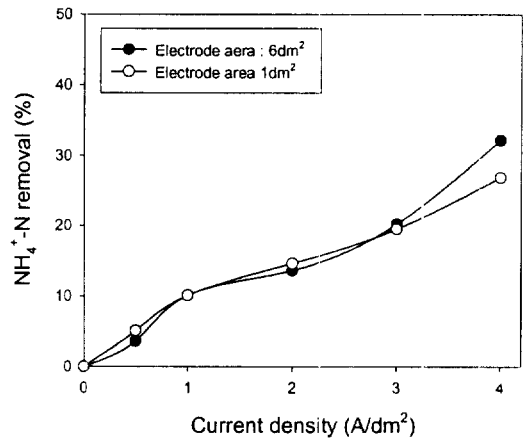


Fig. 3. Comparison of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal efficiency with electrode area 1 dm<sup>2</sup> and 6 dm<sup>2</sup> with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration : 2,000 mg/L, chloride concentration : 5,000 mg/L(HRT 2 hrs, electrode gap 15 mm).

각 전류밀도에 해당하는 전류는 양극판 면적이 600 cm<sup>2</sup>일 때는 3~24 Amper로 높은 전류가 사용되었으나, 양극판 면적을 100 cm<sup>2</sup>로 줄였을 때 전류를 0.5~4 Amper로 낮은 전류가 이용되어 전력비의 요구가 적음을 알 수 있다. 반대로 동일한 전류에서 양극판의 면적이 작을 때 단위면적당의 전류크기에 해당하는 전류밀도가 커져 양호한 제거율을 얻을 것으로 기대되며 동시에 전력소모를 줄일 수 있다.

#### 3.2. 전류밀도에 따른 질소 제거

체류시간과 전극간격은 각각 2시간, 15 mm로 고정하고 전류밀도를 1~5 A/dm<sup>2</sup>로 조정하여 나타난 암모니아의 제거율을 Fig. 4에 도식하였다. 암모니아성 질소의 제거는 전류밀도에 따라 증가하였으며, 염소이온의 농도가 높을 때 더 많은 제거가 일어났다. Chiang 등<sup>6)</sup>이 전류밀도의 증가에 따라 염소와 하이포아염소산의 증가로 암모니아의 제거율이 증가하였다고 한 보고와 일치하였다. 또한 염소이온의 농도가 높을 때 5~20 % 이상의 더 높은 제거율을 얻어 암모니아의 제거는 전류밀도 뿐만 아니라 초기 염소이온의 농도에도 상당한 영향을 받는 것으로 나

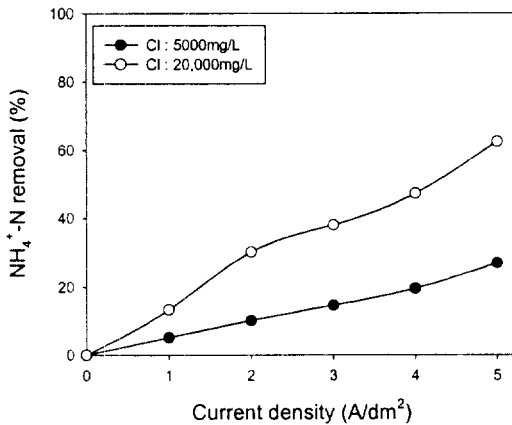


Fig. 4. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal according to current density with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration : 2,000 mg/L(HRT 2 hrs, electrode gap 15 mm).

타났다.

Lidia 등<sup>7)</sup>은 티타늄에 백금속을 도금한 불용성 양극(DSA)으로 암모니아성 질소 약 100 mg/L의 피혁폐수를 전기분해하여 암모니아 제거를 위한 최적 전류밀도는 2 A/dm<sup>2</sup>로 보고하였으나, 본 연구에서는 염소이온 5,000 mg/L에서 전류밀도에 따라 계속적인 증가 추세로 적정 전류밀도를 찾기 어렵고, 염소이온 20,000 mg/L로 염소이온 첨가량을 높게 유지하여 운전한 경우에도 암모니아의 제거율은 전류밀도에 따라 계속 증가하는 것으로 나타나 Lidia의 연구 결과와는 다소 차이를 보였다. 이는 유입수의 암모니아성 질소 농도의 차이로 본 연구에서는 암모니아성 질소의 농도가 2,000 mg/L로 높아 전류밀도에 따라 암모니아의 산화반응이 계속되는 것으로 나타났다.

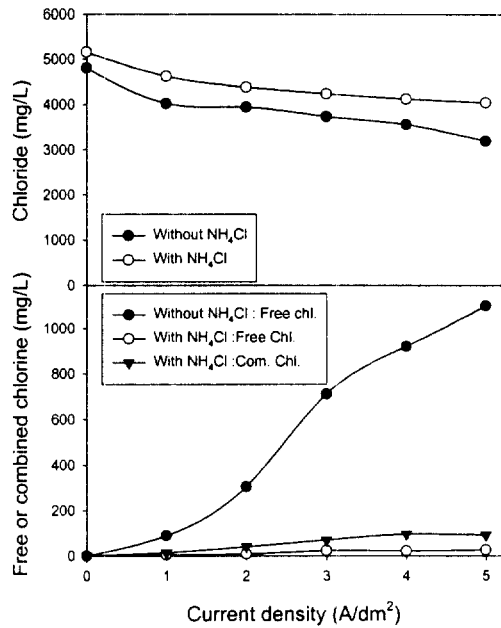


Fig. 5. Variation of chloride, free and combined chlorine according to current density with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration : 2,000 mg/L, and chloride concentration : 5,000 mg/L(HRT 2 hrs, electrode gap 15 mm).

유입수 및 전기분해한 처리수의 염소이온 및 잔류 염소의 농도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 전류밀도의 증가에 따라 염소이온은 감소하고, 유리잔류염소는 증가하는 것으로 나타났으며, 제거된 염소이온은 전기분해에 의한 하이포아염소산 이온 등으로 산화되었다가 암모니아 등을 산화시키고 결합잔류염소로 전환된 것으로 판단된다. Table 3은 암모니아성 질소 2,000 mg/L에 염소 이온 5,000 mg/L를 첨

Table 3. Variation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal and free chlorine with current density

No.	Current density (A/dm <sup>2</sup> )	ΔNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (Inf.-Eff.: mg/L)	ΔFree Chlorine (mg/L)*	kgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N <sub>re</sub> /kgΔFree Chl.
1	1	103	85	1.21
2	2	203	298	0.68
3	3	292	688	0.42
4	4	390	899	0.43
5	5	539	1075	0.50

\* : Free chlorine in without NH<sub>4</sub>Cl - Free chlorine in with NH<sub>4</sub>Cl

Operating conditions : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 2,000 mg/L, Cl<sup>-</sup> 5,000 mg/L, HRT 2hrs and electrode gap 15mm

가한 경우의 전류밀도에 따른 유리잔류염소 변화와 암모니아의 제거를 나타내었다. 염소이온만 첨가한 경우에 생성된 유리잔류염소와 암모니아를 첨가한 경우 처리수에 남은 유리잔류염소의 차이를 암모니아를 산화하는데 소모된 것으로 판단하면 산화 반응에 이용된 유리잔류염소는 전류밀도가 증가할수록 많으며, 그에 따라 암모니아의 제거도 증가하였다. 유리잔류염소 차이에 따른 암모니아성 질소의 제거량은 전류밀도 3 A/dm<sup>2</sup> 이상에서 0.46 ± 0.4 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N<sub>re</sub>/kg ΔFree Chlorine으로 나타났다.

### 3.3. 체류시간에 따른 질소 제거

암모니아성 질소 2,000 mg/L에 대해 염소이온을 5,000 mg/L와 20,000 mg/L를 각각 첨가하여 체류시간에 따른 암모니아 제거율의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 전류밀도는 2 A/dm<sup>2</sup>, 전극간격은 15 mm의 운전조건에서 체류시간은 0.5~4시간까지 변화시켰다. 체류시간에 따라 암모니아의 제거는 증가하였으며, 염소이온의 첨가량이 많을 때 더 높은 제거율을 보였다. 합성폐수를 전기분해한 Lin 등<sup>2)</sup>과 침출수를 전기분해한 Chiang 등<sup>6,8)</sup>은 암모니아의 제거는 체류시간에 비례한다고 하여 본 연구의 결과와 일치하였다.

Fig. 7은 염소이온 5,000 mg/L를 첨가한 경우

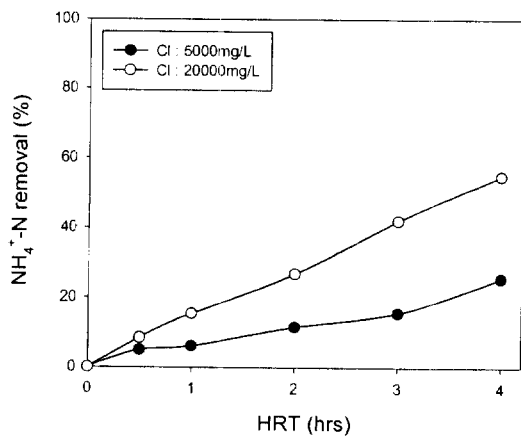


Fig. 6. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal according to retention time with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration ; 2,000 mg/L(current density 2 A/dm<sup>2</sup>, electrode gap 15 mm).

염소이온, 유리잔류염소 및 결합잔류염소의 변화를 도식화한 것으로 체류시간에 따라 암모니아 제거율의 증가는 전기분해에 의해 생성된 유리잔류염소의 농도가 체류시간에 따라 증가할 뿐 아니라 암모니아의 산화반응 시간이 길어진 결과로 판단된다. 또한 염소이온만 존재하는 경우에 생성된 유리잔류염소는 체류시간에 따라 증가하여 138~450 mg/L로 나타났다. 암모니아를 첨가한 경우의 유리잔류염소는 8~13 mg/L로 생성된 유리잔류염소의 대부분이 암모니아를 산화하는데 소모되었다. 전기분해 후 결합잔류염소는 14~50 mg/L로 제거된 암모니아의 5.7~29.6 %를 차지하였다.

염소이온을 5,000 mg/L를 첨가한 경우의 체류시간에 따른 유리잔류염소의 변화와 그에 따른 암모니아의 변화량을 Table 4에 나타내었다. 염소이온에 암모니아의 첨가 여부에 따른 차이는 체류시간이 증가할수록 크게 나타났으며 그에 따라 암모니아의 제거율도 증가하였다. 제거된 유리잔류염소량당 암모

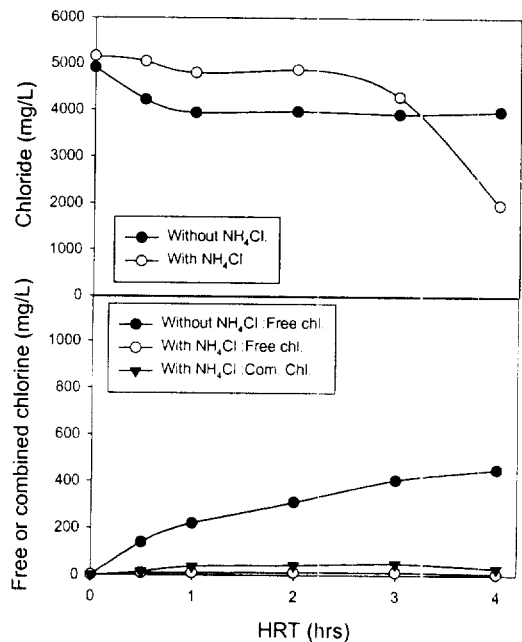


Fig. 7. Variation of chloride, free and combined chlorine according to HRT with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration ; 2,000 mg/L, and chloride concentration ; 5,000 mg/L(current density 2 A/dm<sup>2</sup>, HRT 2 hrs).

Table 4. Variation of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal and free chlorine with HRT

No.	HRT (hrs)	$\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$ (Inf.-Eff.:mg/L)	$\Delta\text{Free Chlorine}$ (mg/L)*	$\text{kgNH}_4^+\text{-N}_{\text{re}}/\text{kg}\Delta\text{Free Chl.}$
1	0.5	101	130	0.78
2	1	125	210	0.60
3	2	236	300	0.79
4	3	318	393	0.81
5	4	522	444	1.18

\* : Free chlorine in without  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - Free chlorine in with  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Operating conditions :  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  2,000 mg/L,  $\text{Cl}^-$  5,000 mg/L, Current density  $2\text{A}/\text{dm}^2$  and electrode gap 15mm

니아성 질소의 제거량은  $0.6\sim 1.18 \text{ kgNH}_4^+\text{-N}_{\text{re}}/\text{kg}\Delta\text{Free Chlorine}$ 으로 나타났다. Table 3의 전류 밀도에 따른 값과 비교하면 암모니아 첨가 여부에 따른 유리잔류염소의 차이가 적음에도 불구하고 암모니아의 제거량은 비슷하여 하이포아염소산 등의 유리잔류염소는 체류시간이 길수록 암모니아와 산화반응이 증가하는 것으로 평가된다.

### 3.4. 전극간격에 따른 질소 제거

전극간격은 전기분해의 한 영향인자로 전극간격에 따른 질소의 변화는 Fig. 8에 나타내었으며, 체류시간 2시간, 전류밀도  $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ 로 유지하고 전극간격 5~25 mm의 범위에서 5 mm의 간격으로 변화시켰으며 암모니아성 질소 2,000 mg/L를 염소이온 5,000 mg/L와 20,000 mg/L를 각각 첨가하여 비교하였다. 암모니아의 제거율은 전극간격에 따라 감소하였으며, 염소이온이 높은 경우 제거율도 높게 나타났다. 전극간격이 좁을수록 암모니아의 제거율 차이도 크게 나타났다. Andrzej<sup>9)</sup>는 전극간격이 좁을수록 처리효율이 증가하고 전압이 낮아져 에너지 소모가 작다고 하였으며, Chiang 등<sup>6)</sup>은 전극간격을 15 mm와 30 mm로 전기분해 결과 전극간격이 좁을 때 전류효율이 높다고 보고하였다. 따라서 전극간격을 작게 할수록 전극사이의 전기저항이 낮아져 전기분해에 의한 직·간접산화에 의한 암모니아의 제거가 높아진 것으로 판단된다. 또한 염소이온이 높은 경우도 전해액의 전도도를 높여 상대적으로 전기저항이 낮아 암모니아의 산화반응을 증가시킨 것으로 보인다.

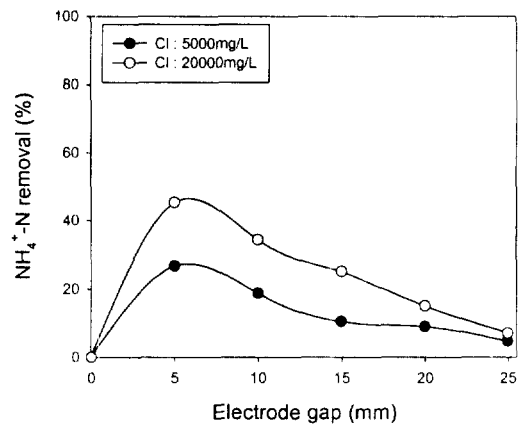


Fig. 8.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal according to electrode gap with  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration : 2,000 mg/L (current density  $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ , HRT 2 hrs).

전극간격에 따른 염소이온, 유리잔류염소 및 결합 잔류염소의 농도변화를 Fig. 9에 나타내었다. 염소이온만 첨가한 경우 전극간격에 따라 염소이온은 완만하게 감소하였다. 유리잔류염소의 변화도 25 mm 간격의 경우 270 mg/L를 제외하면 360~380 mg/L로 전극간격에 따른 염소이온 및 유리잔류염소의 변화는 크게 나타나지 않았다. 그러나 암모니아를 첨가한 경우 염소이온은 전극간격이 좁은 경우 1,000 mg/L까지 낮아지다가 전극간격의 증가에 따라 처리수의 염소이온의 농도가 높게 나타났다. 암모니아가 존재할 때 양극에서 생성된 용존상태의 염소가스가 유리잔류염소로의 전환이 되기 전에 기체 상태로 대기중으로 방출되어 처리수의 염소이온 농도가 낮게 나타난 것으로 사료된다. 처리수의 결합

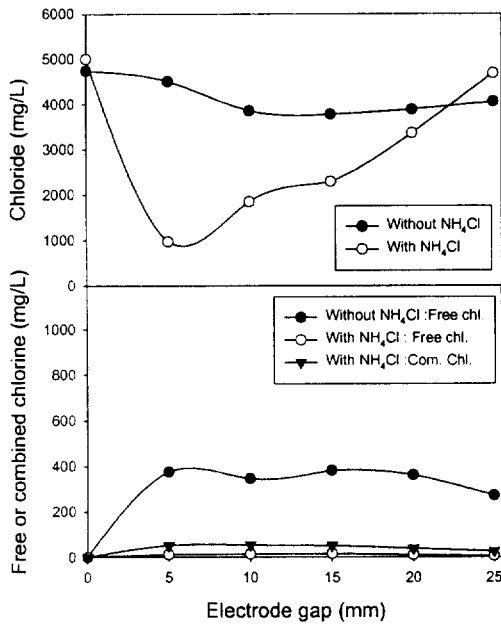


Fig. 9. Variation of chloride, free and combined chlorine according to electrode gap with NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration ; 2,000 mg/L, and chloride concentration ; 5,000 mg/L(current density 2 A/dm<sup>2</sup>, HRT 2 hrs).

잔류염소의 농도는 25 ~ 53 mg/L로 나타났다. 아질산성 질소는 거의 측정되지 않았으며 질산성 질소의 농도는 0.76 ~ 3.62 mg/L로 낮게 나타나 그 외는 질소 가스로 산화된 것으로 판단된다.

전극간격에 따른 유리잔류염소의 변화량과 암모니아의 제거량은 Table 5에 나타내었다. 암모니아의 첨가 여부에 따른 유리잔류염소의 차이는 전극간격 5~20 mm의 범위에서는 332~365 mg/L로 큰

차이를 보이지 않았으나, 25 mm 간격에서는 265 mg/L로 낮았다. 유리잔류염소의 차이에 따른 암모니아의 제거량은 0.38~1.58 kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/kgFree-Chlorine으로 전극간격이 클수록 작아져 암모니아를 제거하기 위한 유리잔류염소의 산화반응은 전극간격이 좁을 때 효과적인 것으로 나타났다. 전극간격만을 운전조건으로 할 때 좁을수록 효과적이지만 5 mm의 경우 염소이온의 손실이 크고 제작의 어려움 등으로 10 mm의 간격이 적정 조건으로 판단된다.

### 3.5. 염소이온 첨가율(Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)에 따른 질소 제거

암모니아성 질소에 대한 염소 첨가율에 따른 암모니아의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 전류밀도 2 A/dm<sup>2</sup>, 체류시간 2 시간, 전극간격 15 mm의 조건에서 암모니아성 질소 1,000~2,000 mg/L에 염소이온을 5,000~25,000 mg/L를 첨가하여 각각 2.5, 5.0, 10.0, 12.5 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 비로 변화시켰으며, 20.0 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N은 암모니아성 질소 1,000 mg/L에 염소이온 20,000 mg/L를 첨가한 결과이다.

염소의 첨가비가 증가할수록 암모니아 제거율은 선형적인 증가를 보여 암모니아의 제거는 염소 첨가비에 영향을 받는 것으로 확인하였다. C.riang 등<sup>6)</sup>은 침출수에 염소이온의 첨가량을 변화시킨 실험에서 염소이온의 첨가량이 증가할수록 암모니아 제거율은 증가하였다. 이는 전기분해에 의해 수중의 염소이온이 하이포아염소산 등의 산화물을 생성하는데 염소이온이 높을수록 중간산화물에 의한 간접산화가 많아진다고 한 연구결과로 판단된다. 본 실험조

Table 5. Variation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal and free chlorine with electrode gap

No.	Electrode gap (mm)	ΔNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (Inf.-Eff.:mg/L)	ΔFree Chlorine (mg/L)*	kgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N <sub>0</sub> / kgΔFree Chl.
1	5	575	364	1.58
2	10	402	332	1.21
3	15	226	365	0.62
4	20	204	350	0.58
5	25	101	265	0.38

\* : Free chlorine in without NH<sub>4</sub>Cl - Free chlorine in with NH<sub>4</sub>Cl

Operating conditions : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 2,000 mg/L, Cl<sup>-</sup> 5,000 mg/L, Current density 2A/dm<sup>2</sup> and electrode gap 15mm



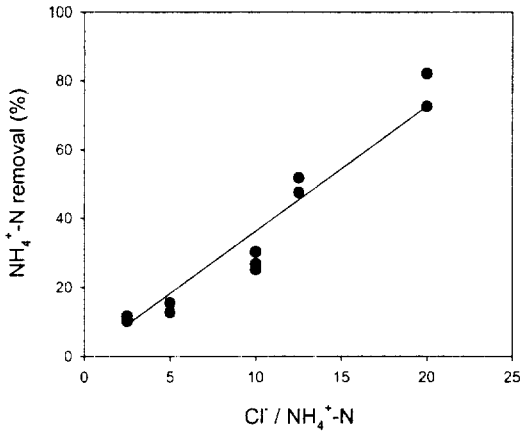


Fig. 10. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal according to Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N ratio(current density 2 A/dm<sup>2</sup>, HRT 2 hrs, electrode gap 15 mm).

전에서 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 비 20.0 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N에서 암모니아 제거율은 약 73 %로 나타났으며, 암모니아를 완전히 제거하기 위한 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 비는 약 27.6 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 정도로 나타났다. 따라서 전기분해에 의한 암모니아 제거는 하수 등 염소이온이 소량 존재하는 폐수인 경우 염소이온의 첨가가 요구되나, 염소 첨가에 대한 경제성을 고려할 때 오염된 해수, 침출수 및 피혁폐수 등의 염소이온이 다량 함유한 폐수에 적용하는 것이 바람직하다.

### 3.6. 유기물질과 질소 동시제거

염소이온 5,000 mg/L와 암모니아성 질소 2,000 mg/L를 조제한 합성폐수와 COD<sub>Cr</sub> 15,000 mg/L 및 알칼리도 6,000 mg/L를 각각 첨가한 경우 암모니아 제거에 미치는 COD와 알칼리도의 영향을 Fig. 11~13에 나타내었다.

전류밀도에 따른 암모니아의 제거특성은 Fig. 11에 나타내었다. 5 A/dm<sup>2</sup>에서 암모니아만 있을 경우 26.9 %에 비해 COD 및 알칼리도를 첨가한 경우 각각 38.4 %, 58.7 %를 보여 COD와 알칼리도를 첨가한 경우 약 32 %가 더 제거되는 효과를 보였다. Fig. 12의 체류시간에 따른 암모니아의 제거율을 보면 4시간에서 알칼리도를 첨가하였을 때 암모니아의 제거율이 63.5 %를 보여 암모니아만 전기분

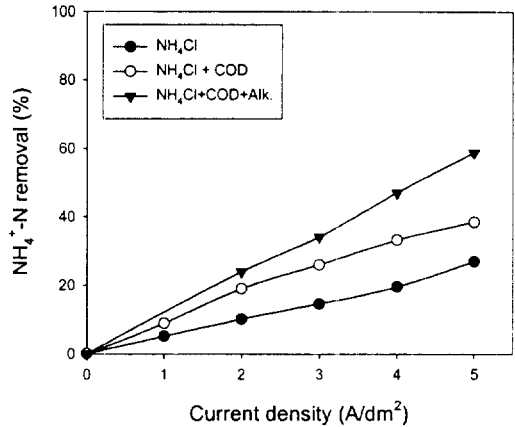


Fig. 11. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal according to current density with chloride concentration : 5,000 mg/L and COD<sub>Cr</sub> concentration : 15,000 mg/L or NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration : 2,000 mg/L or alkalinity 6,000 mg/L(HRT 2 hrs, electrode gap 15 mm).

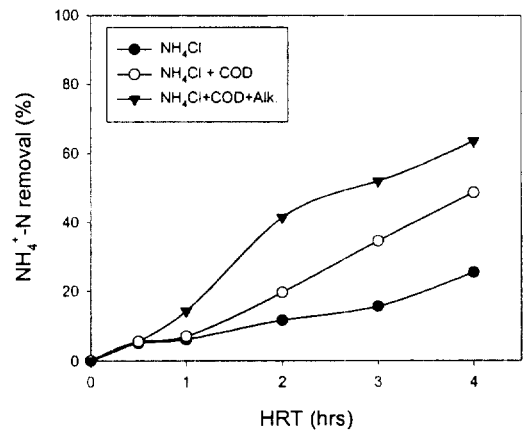


Fig. 12. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal according to retention time with chloride concentration : 5,000 mg/L and COD<sub>Cr</sub> concentration : 15,000 mg/L or NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration : 2,000 mg/L or alkalinity 6,000 mg/L(current density 2 A/dm<sup>2</sup>, electrode gap 15 mm).

해한 경우보다 38 % 더 제거되었다. Fig. 13은 전극간격에 따라 COD를 첨가한 경우에 나타나는 암모니아 제거율의 차이를 비교한 것으로 5 mm 간격에서 COD를 첨가한 경우 54.2 %로 암모니아만 전기분해

한 경우보다 약 28 % 더 높은 제거율을 보였다.

암모니아의 경우 유기물질과는 반대로 유기물질과 동시에 전기분해하였을 때 암모니아의 제거율이 증가하여 Chiang 등<sup>8)</sup>의 연구에 나타난 COD와 암모니아를 동시에 제거할 때 서로 경쟁적인 관계에 있으며 암모니아가 지배적이라고 한 결과와 일치한

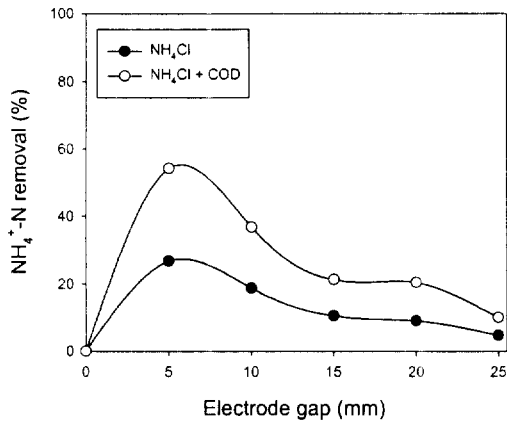


Fig. 13. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal according to electrode gap with chloride concentration ; 5,000 mg/L and COD<sub>Cr</sub> concentration ; 15,000 mg/L or NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N concentration ; 2,000 mg/L (current density 2 A/dm<sup>2</sup>, HRT 2 hrs).

다. 유기물질을 동시에 전기분해할 때 유기물질을 산화시키면서 생성되는 pH 완충성을 암모니아가 산화되면서 이를 이용하여 암모니아의 제거율이 증가하는 것으로 판단된다. 알칼리도를 공급하여 전기분해 반응조의 pH를 중성으로 유지한 경우 가장 높은 암모니아 제거율을 보인 것은 유기물질을 첨가한 경우 생성되는 pH 완충성이 부족하지만 알칼리도를 충분히 공급한 경우 전기분해에 의한 암모니아의 직·간접산화가 활발히 발생한 것으로 사료된다. 이는 pH에 상관성이 있는 것으로 Table 6에 암모니아에 COD 및 알칼리도를 첨가한 경우 pH, 유리잔류염소, 결합잔류염소 및 질산염의 농도를 나타내었다.

암모니아만 주입한 경우 처리수의 pH는 2.1까지 낮아지고, 이에 따라 생성된 질산성 질소의 농도도 3.6 mg/L 이하로 나타났다. 결합잔류염소는 전류 밀도에 따라 4~95 mg/L, 체류시간에 따라 14~50 mg/L로 암모니아만 전기분해한 경우 암모니아는 하이포아염소산 등의 유리잔류염소에 의해 클로라민 등의 결합잔류염소로 간접 산화되었다. COD를 첨가한 경우 pH 2.3 정도로 조금 높은 값을 보였으나 큰 차이가 없으며, 결합잔류염소 및 질산성 질소의 농도는 비슷한 값을 보였다. 알칼리도를 첨가하여 처리수의 pH를 7~8로 유지한 경우 결합잔류염소의 생성은 줄어들고 질산성 질소의 생성은 전류

Table 6. Variation of pH, free chlorine, combined chlorine and NO<sub>3</sub>-N with COD or/and alkalinity

Current density (A/dm <sup>2</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N				NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N + COD <sub>Cr</sub>				NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N + COD <sub>Cr</sub> + Alkalinity			
	pH	Free chlo.	Com. chlo.	NO <sub>3</sub> -N	pH	Free chlo.	Com. chlo.	NO <sub>3</sub> -N	pH	Free chlo.	Com. ch o.	NO <sub>3</sub> -N
Raw	6.5	0	0	0.0	5.9	0	0	0	8.0	0	0	0.2
1	3.6	4	14	0.5	3.6	4	22	0.9	7.7	2	11	18.0
2	3.0	8	40	1.5	3.8	8	42	1.3	7.5	4	18	25.2
3	2.3	23	70	2.0	2.9	9	63	1.9	7.3	9	23	35.1
4	2.1	21	95	2.8	2.5	15	115	2.7	7.1	17	16	32.3
5	2.2	25	91	3.6	2.4	16	133	3.4	7.2	11	22	27.2
HRT(hrs)/Raw	5.9	0	0	0.1	5.6	0	0	0.1	8.2	0	0	0.7
0.5	3.4	8	14	0.4	3.9	5	8	0.5	7.9	1	8	21.6
1	2.7	10	37	0.6	3.2	7	26	0.7	7.8	3	15	46.3
2	2.5	12	42	1.3	2.9	9	43	1.5	7.8	2	20	46.4
3	2.1	13	50	3.2	2.5	8	65	2.3	7.7	4	25	43.8
4	2.4	6	30	3.6	2.3	9	83	3.0	7.6	5	27	32.0

Unit : mg/L(except pH)

밀도 및 체류시간에 따라 각각 18~35 mg/L, 21.6~46.4 mg/L로 높은 농도를 보였다.

이것으로 암모니아는 전기분해 과정에서 생성되는 하이포아염소산 등의 중간산화물과 간접산화에 의해 클로라민 등으로 제거되면서 처리수의 pH가 낮아지고, 수산화기 등의 알칼리도가 충분한 경우 암모니아는 직접산화에 의해 질산염 등으로 제거되는 것으로 판단된다. 따라서 암모니아의 제거는 Marincic 등<sup>10)</sup>과 Bae<sup>11)</sup>에 의한 수산화이온과 직접산화반응하여 질소가스 또는 아질산염과 질산염으로 전환된다고 한 보고는 폐수내에 알칼리도가 충분한 경우에 해당된다. 수산화이온 등의 알칼리도가 부족한 경우 Sedlak<sup>12)</sup>과 Calvin<sup>13)</sup>에 의해 보고된 하이포아염소산과 반응하여 질소가스 또는 클로라민으로 제거되고 수소이온의 생성으로 pH가 낮아지는 것으로 판단된다.

### 3.7. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 제거에 미치는 운전조건의 영향

전기분해에 의한 암모니아의 제거 특성에 미치는 영향인자는 전류밀도, 체류시간, 전극간격 등이 있으며, 암모니아의 제거가 이루어지면서 pH가 낮아지므로 알칼리도의 첨가에 따른 영향이 있다. 따라서 각 운전인자와 암모니아의 제거율에 대한 관계를 알칼리도 첨가 여부에 따라 구분하여 전류밀도, 체류시간과 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비를 곱하고 전극간격을 나눈 값에 대한 제거율을 Fig. 14에 나타내었다. 전극간격은 다른 운전인자와는 달리 반비례 관계를 보여 각 인자의 곱에 나눈 값을 취하였다.

암모니아와 염화나트륨만으로 조제한 합성폐수의 경우 암모니아의 제거율은 유기물질의 제거율과는 달리 각 운전인자의 곱에 따라 선형적으로 계속 증가함을 보였다. 각 인자의 곱이 6 A · hr/dm<sup>2</sup> · mm에서 암모니아는 약 70 % 제거되었으며, 100 % 제거율을 얻기 위해서는 약 9 A · hr/dm<sup>2</sup> · mm의 값이 요구되었다. 암모니아 제거율에 대한 각 운전인자에 대한 영향은 (1)식으로 나타낼 수 있다.

$$NH_4^+-N_{re} (\%) = 14.5364(\text{Current density})^{0.7093} \times (\text{HRT})^{1.0060} \times (\text{Gap})^{-0.9926} \times (\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+-\text{N})^{1.0024} \quad (1)$$

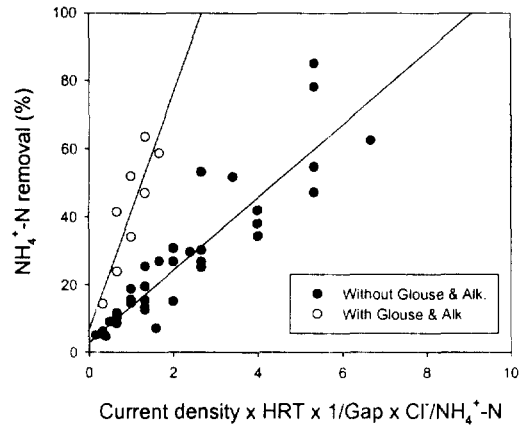


Fig. 14. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal according to operating conditions ; current density (A/dm<sup>2</sup>), HRT(hrs), electrode gap (mm) and Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N.

글루코오스와 알칼리도를 첨가한 경우 전극간격은 15 mm로 고정하고 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비는 2.5인 조건에서 전류밀도와 체류시간만을 고려한 것이지만 암모니아 제거율은 암모니아만 전기분해한 경우보다 급한 기울기를 보여 암모니아의 산화가 빠른 시간내에 이루어짐을 볼 수 있다. 암모니아는 유기물질과 동시에 전기분해할 경우 경쟁관계에서 우선적으로 산화되며, 또한 알칼리도의 첨가로 인한 pH가 중성부근으로 유지되어 산화반응이 크게 일어난 것으로 판단된다. 암모니아의 제거율이 각 운전인자의 곱에 선형적인 관계를 보이는 것은 Fig. 10의 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비에 따른 암모니아의 제거는 염소이온 첨가율에 지속적인 산화반응이 일어난 것으로 판단된다. 글루코오스 및 알칼리도를 첨가한 경우 각 운전인자에 대한 암모니아의 제거율은 (2)식에 나타내었다.

$$NH_4^+-N_{re} (\%) = 9.8408(\text{Current density})^{0.6232} \times (\text{HRT})^{1.0534} \quad (2)$$

Table 7은 전류밀도 4 A/dm<sup>2</sup>, 체류시간 2시간, 전극간격 10 mm, Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비 5.0 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N을 (1)식과 (2)식에 대입한 경우의 암모니아 제거율을 나타낸 것으로 암모니아만 전기분해한 경우 39.8 %였으나 글루코오스와 알칼리도를 첨가한 경우 48.5 %로 글루코오스와 알칼리도를 첨가

Table 7. The sensitiveness of operating conditions about NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal

Double condition	Current density (A/dm <sup>2</sup> )	HRT (hrs)	Electrode gap(mm)	Cl <sup>-</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N removal(%)
with NH <sub>4</sub> Cl and NaCl (equation (1))					
Base	4	2	10	5	39.8
Current density	8	2	10	5	55.1
HRT	4	4	10	5	30.0
Electrode gap	4	2	5	5	79.3
Cl <sup>-</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	4	2	10	10	79.8
with NH <sub>4</sub> Cl, NaCl, glucose and alkalinity(equation (2))					
Base	4	2	15	2.5	48.5
Current density	8	2	15	2.5	74.6
HRT	4	4	15	2.5	100

한 경우 제거율이 높아 유기물질 및 알칼리도를 첨가함으로써 암모니아 제거율이 상승한 것으로 나타났다. 또한 각 운전조건을 2배수로 증가하여 나타난 암모니아 제거율의 변화를 비교하였다. 암모니아의 제거율은 체류시간을 4시간으로 변화하였을 때 80.0 %로 가장 높게 나타나 4가지 운전조건 중 가장 민감하였다. 전류밀도를 2 배하였을 때 65.1 %로 나타나 가장 적은 효율로 계산되었으며, 전극간격의 1/2배와 Cl<sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 비를 2배 대입하였을 때 각각 79.3 %와 79.8 %로 나타나 두 조건의 영향은 비슷한 것으로 나타났다. (2) 식에 의한 경우는 전류밀도와 체류시간 만을 고려한 것으로 전류밀도의 2배수보다 체류시간 2배에 높은 제거율을 보여 전기분해에 의한 암모니아 제거는 전류밀도보다 체류시간의 변화에 더 많은 영향을 받는 것으로 나타났다.

### 4. 결 론

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

- 1) 판형태의 양극판과 망형태의 양극판을 사용하여 동일 전류밀도에서 처리효과는 비슷한 것으로 나타났으나, 동일한 전류밀도를 얻기 위한 전류량은 유효극판면적이 적은 망형태의 극판에서 면적에 비례적으로 적게 소요되어 전력비

를 감소할 수 있었다.

- 2) 암모니아의 제거는 전류밀도, 체류시간과 염소이온 첨가에 따라 높게 나타났고 전극간격에 반비례하였다. 운전인자와 제거율과의 관계는 아래와 같으며, 체류시간의 영향을 가장 많이 받는 것으로 확인되었다.

$$NH_4^+-N_{re} (\%) = 14.5364(\text{Current density})^{0.7093} \times (\text{HRT})^{1.0060} \times (\text{Gap})^{-0.9926} \times (\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+-\text{N})^{1.0324}$$

COD와 알칼리도를 첨가한 경우 암모니아 제거는 더 높게 나타났으며, 운전인자와의 관계식은 아래와 같이 나타났다.

$$NH_4^+-N_{re} (\%) = 9.8408(\text{Current density})^{0.6232} \times (\text{HRT})^{1.0534}$$

- 3) 암모니아성 질소에 대한 염소첨가비 20.0 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N에서 73 %의 제거율을 얻었으며, 암모니아성 질소 100 % 제거에 대해서는 27.6 kgCl<sup>-</sup>/kgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N이 필요하였다.
- 4) 유기물질과 질소의 동시제거를 위해 전기분해할 경우 하이포아염소산 등의 중간산화물이 암모니아를 산화하는데 우선적으로 작용하여 유기물질의 제거는 낮아지고, 유기물질이 산화되면서 어느 정도 pH 완충작용을 하기 때문에 암모니아의 제거는 높아졌다.
- 5) 암모니아는 전기분해 과정에서 생성되는 하이포아염소산 등의 중간산화물과 간접산화에 의해 클로라민 등으로 제거되면서 처리수의 pH가 낮아지고, 수산화 이온 등의 알칼리도가 총

분한 경우 암모니아는 질산염의 생성이 높아져 직접산화에 의해 질산염 등으로 제거되는 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. Chin F. Chew and Tian C. Zhang, "In-situ remediation of nitrate contaminated ground water by electrokinetics/iron wall processes," *Water Science & Technology*, **38**(7), 135~142(1998).
2. Lin S. H. and Wu C. L., "Electrochemical nitrite and ammonia removal from aqueous solution," *J. Environ. Sci. health.*, **A30**(7), 1445~1456(1995).
3. Lin S. H. and Wu C. L., "Electrochemical removal nitrite and ammonia for aquaculture," *Water Research*, **30**(3), 715~721 (1996).
4. 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).
5. Jenkins, S. R., Morgan, J. M., Sawyer, C. L., "Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration," *Journal WPCF*, **55**(5), 448~453 (1983).
6. Chiang Li-Choung, Chang Juu-En and Wen Ten-Chin, "Indirect oxidation effect in electrochimemical oxidation treatment of landfill leachate," *Water Research*, **29**(2), 671~678(1995A).
7. Lidia Szpyrkowicz, Jereni Naumczyk and Francesco Zilio-Grand, "Electrochemical treatment of tannery wastewater using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir electrodes," *Water Research*, **29**(29), 517~524(1995).
8. Chiang Li-Choung, Chang Juu-En and Tseng Shu-chuan, "Electrochemical treatability of refractory pollutants in landfill leachate," *Hazardous Waste & Hazardous materials*, **12**(1), 71~82(1995).
9. Andrzej B., "Electrocoagulation of Biologically Treated Sewage," *35th Industrial Waste Conference Proceeding*, pp. 541~549(1980).
10. Marincic Ljiljana and Frank B. Leitz, "Electrochemistry and electro-oxidation of ammonia in wastewater," *Journal of Applied Electrochemistry*, **8**, 333~345(1978).
11. Bae Sung-Keun and Park Seung-Cho, "The study on the removal of ammonia in wastewater by electrochemical method," *J. of KSEE*, **6**(1), 44~55(1984).
12. Sedlak, R., Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater, Lewis (1991).
13. Calvin P. C. Poon, "Electrochemical process for sewage treatment," *28th Industrial Waste Conference Proceeding*, **8**, pp. 281~292(1973).