

## 튜브형 전극을 이용한 전기화학적 산화에 의한 질소제거에 관한 연구

### Nitrogen Removal by Electrochemical Oxidation Using the Tube Type Electrode

조재준 · 정종식 · 이재복\*

Jae-Jun Cho · Jong-Sik Jeong · Jae-Bok Lee\*

경성대학교 공과대학 건설환경공학부

(2003년 12월 2일 논문 접수; 2004년 10월 4일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

The objective of this research is to investigate the electrochemical oxidation process for nitrogen removal in wastewater involving chloride ion and nitrogen compounds. The process experiment of electrochemical oxidation was conducted by using the stainless steel tube type reactor and the Ti/IrO<sub>2</sub> as anode. Free chlorine production and current efficiency variation for total nitrogen removal was compared depending on whether electrolyte is added, and the nitrogen type distribution under an operating condition. When chloride was added as electrolyte, it was found that production of free chlorine increased and the concentration of the chloride decreased as retention time passed. The concentration of chloride in influent decreased from 1,660 to 1,198 mg/L at the current density of 6.7 A/dm<sup>2</sup>, while concentration of free chlorine increased to 132 mg/L. Current efficiency in removal of ammonium nitrogen was increased when chloride was dosed as electrolyte. It was observed that ammonium nitrogen was oxidized to nitrite and nitrate through electrochemical oxidation and that the concentration of total nitrogen in influent was reduced from 22.58 to 4.00 mg/L at the short retention time of 168 seconds through the electrochemical oxidation of nitrogen.

**Key words:** Tube Type Electrode, Nitrogen Removal, Chloride Ion, Free Chlorine, Current Efficiency

**주제어:** 튜브형 전극, 질소제거, 염소이온, 유리염소, 전류효율

#### 1. 서론

생물학적 처리방법에 의한 질소의 제거는 분해속

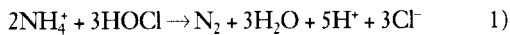
도가 느릴 뿐만 아니라 폐수 중에 독성물질이 함유되어 있을 경우 처리가 불가능할 수가 있어 산업폐수의 질소의 제거에 대한 효과적인 처리공정의 개발이 요구된다. 최근 국내·외에서 전기화학적 방법에 의한

\*Corresponding author Tel: +82-51-620-4733, FAX: +82-51-626-3767, E-mail: jblee@ks.ac.kr (Lee, J.B.)

수처리의 연구가 활발히 수행되고 있다(Brillas et al., 2000; Iniesta et al., 2001; 길 등, 2000; 김 등 2000). 철이나 알루미늄 등의 전극판을 사용하는 전기응집공정의 경우는 양극판의 손실이 발생하여 전극판을 교체해야 하며, 가스발생에 의한 스킵의 부상, 응집 침전 슬러지의 생성 등으로 화학적 처리와 같은 단점이 있다(Rubach et al., 1997).

전기화학적 산화공정은 빠른 속도로 산화, 환원, 분해가 일어나는데, 전극과 폐수 경계면에서의 직접적인 산화반응과 전극반응에 의하여 생성되는 산화제와 오염물질이 간접적으로 산화반응을 하여 폐수 중 오염물질을 제거하는 공정이다(Goodridge et al., 1995). 그러나 질소화합물의 제거에 있어서 염화물을 포함한 폐수의 전기화학적 산화처리시 염화물의 효과에 대한 연구는 아직까지 미흡한 실정이다.

전기화학적 산화공정에 의한 폐수 내의 암모니아의 제거는 OH 라디칼의 몰농도에 따른 직접적인 양극산화와 전해생성물인 염소 가스에 의해 암모니아가 제거되는 간접적인 양극산화의 동시 효과로 이루어진다. 식 (1)과 같이 염소는 수중에서 전기화학적 산화반응에 의해 HOCl, OCl<sup>-</sup>의 형태로 존재하고 간접산화반응으로 유리된 염소가 암모니아성 질소와 반응하여 최종생성물로 질소 가스를 발생한다고 보고하였다(배 등, 1984; Lidia et al., 1995).



전기화학적 산화공정에 의한 전해반응기의 공급전기량과 오염물질 제거율 사이의 특성을 평가하는 지표로서 전류효율(current efficiency, CE)을 사용하는데, 본 연구에서는 Christos(1994)와 Scott(1995)가 제시한 COD의 제거에 대한 전류효율식을 근거로 하여 암모니아성 질소의 제거에 대한 전류효율을 다음의 식 (2)에 의하여 계산하였다.

$$\text{CE}(\%) = \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_i - [\text{NH}_4^+ - \text{N}]_e \times 2F \times Q}{I \times t \times 14,000} \times 100 \quad (2)$$

여기서,  $[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_i$ 와  $[\text{NH}_4^+ - \text{N}]_e$ 는 전기화학적 산화장치 유입수와 유출수의 암모니아성 질소 농도(mg/L), Q는 전기화학적 산화 반응이 일어나는 전해

반응장치 내부의 실용량(L), I는 전류의 세기(A), t는 체류시간(sec), F는 패러데이 상수(96,500 coulombs/mol)로서 어떠한 물질이라도 그 1g당량이 전해에 의해 양극에서 산화 용해되고 음극에서 환원 석출하는데 필요한 전기량은 1패러데이 또는 기호 F로 표시한다. 여기서 전기량은 전류의 세기와 시간의 곱으로 계산되며, 1 쿨롱(coulombs)은  $1A \times 1\text{sec}$ 의 전기량과 같다.

본 연구에서는 전기화학적 질소제거에 있어서 전극의 형태를 튜브형(tube type)으로 하고, 양극 전극은 불용성 전극인 이산화 이리듐을 전착한 티타늄(Ti/IrO<sub>2</sub>)을 사용하여 전기화학적 질소제거의 신속성과 고효율의 운전기법을 모색하였다. 질소화합물을 함유한 조제폐수에 전해질의 농도수준이 다른 경우에 대하여 전해처리의 효과를 비교하고 염소이온의 전기화학적 산화에 따른 유리염소의 생성특성을 조사하여, 질소화합물의 제거특성과 전해공정의 전류효율의 변화를 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

본 연구에서 전기화학적 산화 실험을 수행하기 위하여 사용한 전해장치의 개략도와 전극의 모형을 Fig. 1~2에 나타내었다. 전해장치는 정량펌프, 직류 전원공급장치(power supplier), 전극 버스바(bus bar), 그리고 튜브형 전극으로 구성되었다. 정량펌프의 최대유량은 1.7L/min, 전원공급장치의 최대용량은 3.8kW로서 120A, 25V를 공급할 수 있는 제품을 사용하였다.

전기화학적 폐수의 처리에 있어서 전극의 형태로는 유지관리와 보수가 용이하고 처리대상인 폐수를 전극 사이로 효과적으로 이송하여 전기화학적 처리효과를 극대화할 수 있는 튜브형(tube type)이 적절할 것으로 전망하고 본 연구에 적용하였다.

폐수의 전해처리를 위한 튜브형 전극은 수직으로 세워져 설치하였다. 전해반응기 하단을 유입부로 하고 상단을 유출부로 하는 상향흐름을 유지함으로써 전해반응 과정에서 발생하는 가스가 상부로 부상하여 배제되도록 하여 전해반응장치 내부를 폐수가 흐르는 동안 전극의 표면과 폐수의 접촉면적을 최대로 유지

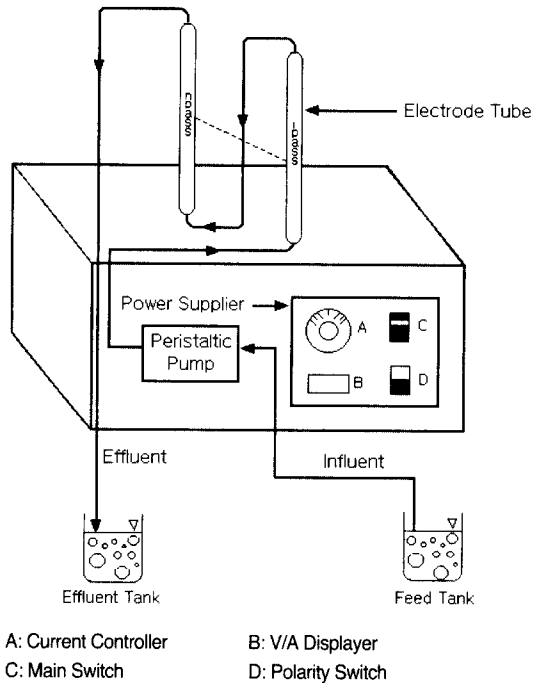


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

할 수 있는 장점이 있다. 전해반응기 본체 내부는 5개의 튜브형 전극을 동시에 설치할 수 있는 구조로 되어 있으며 본 연구에서는 1개의 튜브형 전극을 사용하여 필요한 체류시간만큼 반복하여 처리하였다.

전극의 재질로는 음극에는 스테인리스 스틸 (stainless steel, STS304)을 사용하였고 양극에는 산소과전압이 낮고 용출이 일어나지 않는 이산화 이리듐으로 전착된 티타늄을 사용하였다. 전극은 실험실 장치용 규모로서 쉽게 분해하여 세척할 수 있게 되어 있다. 폐수가 이송되면서 전기화학적 산화반응이 일어나도록 하는 양극전극과 음극전극 사이의 극간 (electrode gap)은 9.85mm로 하였으며, 반응전극의 길이는 300mm이었다. 폐수는 유입펌프를 통하여 유량의 변화를 주면서 튜브형 전극으로 이송되었으며, 이때 양극과 음극사이를 통과하는 폐수에 전원공급장치를 통하여 적절한 직류 전류를 일정하게 흘려줌으로써 전해반응이 일어나도록 하였다.

## 2.2 실험방법

본 실험에서는 질소화합물의 제거특성을 파악하기

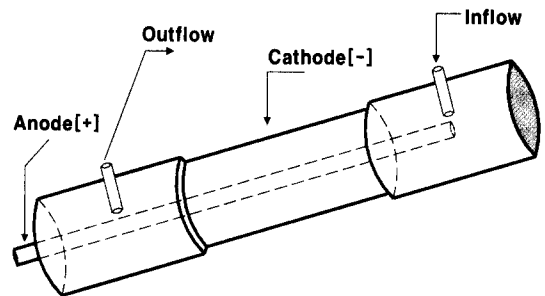


Fig. 2. Schematic diagram of the electrode tube.

Table 1. Analytical methods and instruments

Items	Analytical Methods
pH	pH Meter MH-20S(TOA Electronics Ltd., Japan)
Conductivity	Conductivity Meter CM-20S (TOA Electronics Ltd., Japan)
Chloride	Argentometric Method
Free Chlorine	DPD Ferrous Method
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	Indophenol
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	Diazotization
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Brucine

위하여 전해질 첨가 유무에 따라 제거율의 변화를 비교 분석하였다. 질소원으로는 중탄산암모늄 (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>)을 사용하였고, 암모니아성 질소 농도로서 20.0mg/L가 되도록 하였다. 전해질로서는 염화나트륨(NaCl)을 2,500mg/L 주입하였고, 이 때 염소이온의 농도는 1,660mg/L이었다. 전해반응을 위한 체류시간은 28초 단위의 6단계로 설정하여 각각 28, 56, 84, 112, 140, 168초로 변화시켰다. 이 때 최종 체류시간을 168초로 설정하였는데, 이는 본 연구의 전해처리를 의한 질소의 분해가 거의 이루어지는 시점을 감안하였기 때문이다. 전류밀도는 3.3, 4.0, 4.6, 5.3, 6.0, 6.7A/dm<sup>2</sup>으로 설정하였다. 전해반응장치를 통과한 유출수를 공극크기가 2.5μm인 Whatman 5 여과지로 여과한 후, 그 여액을 처리수로서 분석하였다.

전해처리 전과 후의 수질을 평가하기 위한 측정항목으로는 pH, 염소이온, 유리잔류염소, 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소, 전기전도도 및 전압 등이었으며, 각 항목에 대한 분석방법과 기기를 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서 행한 분석방법은 우리나라 수질오염공정시험법(환경부, 1997)과

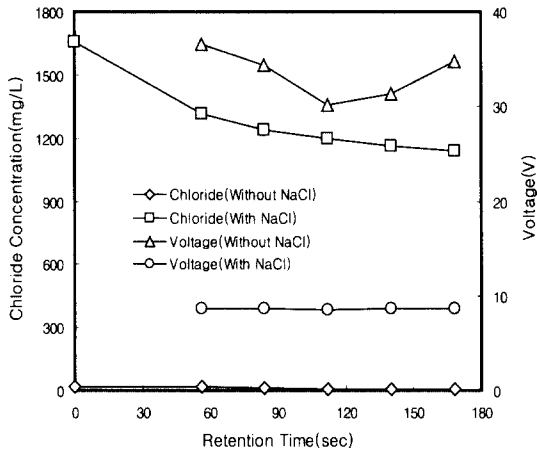


Fig 3. Variation of chloride concentration and voltage in case of with NaCl and without NaCl according to retention time (Current Density = 6.7A/dm<sup>2</sup>).

Standard Methods(APHA et al., 1995)를 기준으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 유리염소의 생성

전기화학적 산화에 의한 원수와 처리수의 염소이온의 변화를 알아보기 위하여 전해질을 첨가하지 않은 경우와 전해질로서 염소이온을 첨가한 경우로 나누어 분석하였다. 체류시간에 따른 염소이온의 농도 변화와 전압의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

전해질을 첨가한 경우 전해초기에는 염소이온의 농도가 1,660mg/L에서 전해시간이 끝나는 168초에는 1,141mg/L로 감소하는 경향으로 나타났으며, 전해질을 첨가하지 않은 경우에 있어서도 역시 전해초기 염소이온의 농도가 17.7mg/L에서 전해마지막인 168초에는 5.7mg/L로 감소하였다. 따라서 전해질로서 염소이온을 첨가한 경우 및 첨가하지 아니한 경우 모두 다 전해질을 전해처리 하였을 경우 체류시간이 증가할수록 염소이온은 점차적으로 감소하는 경향으로 나타났다. 또한 전해질을 투여한 경우에 있어서 전압은 8.5~8.7V로 정도로 조사되었으며, 이는 변화가 거의 없는 일정한 값으로 나타났다. 그러나 전해질을 투여하지 않은 경우에 있어서는 전압의 변화가 30.1~36.6V 정도의 값으로 상대적으로 높은 값을 나

Table 2. Amount of chloride consumption and free chlorine production according to current density (Retention Time = 140sec)

Items	Current Density (A/dm <sup>2</sup> )						
	0	3.3	4.0	4.6	5.3	6.0	6.7
Chloride Concentration (mg/L)	1,660	1,383	1,319	1,262	1,234	1,233	1,198
Chloride Consumption (mg/L)	0	277	341	398	426	427	462
Free Chlorine Concentration (mg/L)	0	48	75	106	108	114	132
Calculated Chlorine Compounds and Cl <sub>2</sub> Gas Emission (mg/L)	0	229	266	292	318	313	330

타내었다.

전류밀도에 따른 염소이온과 유리염소의 생성량 변화를 알아보기 위하여 전해질로서 염소이온을 주입하고, 체류시간을 140초로 한 뒤 전류밀도를 3.3, 4.0, 4.6, 5.3, 6.0, 6.7A/dm<sup>2</sup>로 변화시키면서 전해처리를 수행하였다. 유리염소에는 HOCl, OCl<sup>-</sup> 및 Cl<sub>2</sub>가 해당하며, 전류밀도에 따른 염소이온과 유리염소의 농도 변화를 Table 2에 나타내었다.

전해반응을 실시한 결과 전류밀도가 3.3A/dm<sup>2</sup>에서 4.6A/dm<sup>2</sup>까지는 유리염소가 48mg/L에서 106mg/L로 급격히 생성되었으며, 최종 전류밀도인 6.7A/dm<sup>2</sup>에서는 132mg/L로 농도가 완만히 증가하는 경향을 나타내었다. 염소이온의 경우에는 최초 전류밀도 3.3 A/dm<sup>2</sup>에서는 1,383mg/L이었고 최종 전류밀도 6.7 A/dm<sup>2</sup>에서는 1,198mg/L로 농도가 감소하는 경향으로 나타나 전류밀도가 증가함에 따라 유입수의 염소이온 농도는 감소하고 처리수의 유리염소 농도는 증가하는 것으로 조사되었다. 이는 주입한 염소의 일부가 전극사이의 전해영역에서 반응하여 차아염소산 및 차아염소산이온의 형태를 형성하고 일부는 HOCIO, ClO<sup>2</sup>, HOCIO<sup>3</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 등의 산화상태의 염소화합물 및 염소가스로 형성되거나 방출되었다고 판단된다. Chiang 등(1995, 1995b)이 침출수를 전기화학적 산화 처리한 실험과 Naumczyk 등(1996)과 Lin 등(1996)이

**Table 3.** Amount of chloride consumption and free chlorine production according to retention time (Current Density = 6.7A/dm<sup>2</sup>)

Items	Retention Time (sec)					
	0	56	84	112	140	168
Chloride Concentration (mg/L)	1,660	1,354	1,297	1,248	1,184	1,149
Chloride Consumption (mg/L)	0	306	362	412	476	511
Free Chlorine Concentration (mg/L)	0	46	56	78	98	114
Calculated Chlorine Compounds and Cl <sub>2</sub> Gas Emission (mg/L)	0	260	306	334	378	397

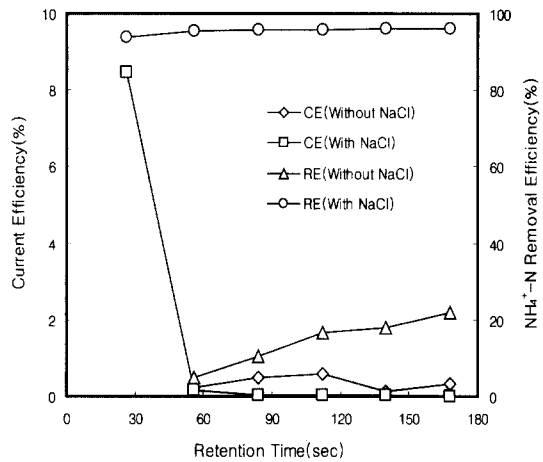
섬유폐수를 전해처리한 실험에서 전류밀도의 증가에 따라 차아염소산이 증가한다고 보고하였는데 본 실험에서도 일치하는 내용의 결과를 얻을 수 있었다.

전류밀도를 6.7A/dm<sup>2</sup>으로 하고 체류시간을 56~168초로 변화시켜 가면서 전해반응을 시켰을 경우 체류시간에 따른 염소이온과 유리잔류염소의 농도 변화를 Table 3에 나타내었다.

전해반응을 실시한 결과 체류시간 56초에서 염소이온의 농도는 1,354mg/L, 체류시간 168초에서 염소이온의 농도는 1,149mg/L로 농도가 점차적으로 감소하는 경향으로 나타났으며, 반면에 유리염소는 체류시간 56초에 46mg/L, 체류시간 168초에는 114mg/L로 농도가 증가하는 경향으로 나타났다.

Vijayaraghavan 등(1998)은 유리잔류염소의 생성은 체류시간에 따라 증가하며 초기 유기물의 농도가 높을수록 유리잔류염소의 농도가 낮은 것으로 나타나 유기물 제거과정에 소모되는 것으로 문헌에서 보고하였는데, 본 연구에서도 체류시간이 증가할수록 유리잔류염소의 농도는 증가하고 염소이온의 농도는 감소하는 것으로 나타났다.

전해처리를 위한 튜브형 전극은 수직으로 세워져 설치하였는데, 전해반응기 하단의 유입구로 폐수를 압송하여 상향흐름을 유지함으로써 전해반응 과정에



**Fig. 4.** Variation of current efficiency and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal efficiency according to retention time (Current Density = 6.7A/dm<sup>2</sup>, CE = Current Efficiency, RE = Removal Efficiency).

서 발생하는 가스가 상부로 부상하여 원활히 배제되는 것을 관찰하였다. 전해반응장치 내부를 폐수가 흐르는 동안 전극의 표면과 폐수의 접촉면적을 최대로 유지할 수 있는 잇점이 있는 것으로 판단된다.

### 3.2 전류효율

체류시간에 따른 전류효율의 변화와 암모니아성 질소의 제거율 특성을 알아보기 위하여 전류밀도를 6.7A/dm<sup>2</sup>로 하고 체류시간을 28초에서 168초까지 변화시켰다. 암모니아성 질소 20mg/L에 대하여 염소이온 1,660mg/L를 첨가한 경우와 염소이온을 첨가하지 아니한 경우에 대하여 전류효율의 변화와 암모니아성 질소의 제거율을 Fig. 4에 나타내었다.

염소이온을 첨가한 경우, 전해초기 체류시간 28초에서 8.45%의 전류효율을 나타내었고, 140~168초 구간에서는 거의 0의 값에 가까운 값을 나타내었다. 따라서 전해초기에 암모니아성 질소가 대부분 제거되어 암모니아성 질소 제거에 대하여 높은 전류효율을 나타내었으며, 본 연구에서는 1개의 튜브형 전극을 사용하여 필요한 체류시간만큼 반복처리함에 따라 회분식 처리방식으로 진행되어, 전해시간이 증가할수록 잔류 암모니아성 질소의 제거량이 감소하면서 전기량이 증가하였기 때문에 전류효율은 감소하는 것으로 분석되었다.

암모니아성 질소의 제거율은 전해초기 체류시간

28초에서 93.8%의 급격한 제거율을 보이다가 그 이후의 반응시간에 있어서는 거의 제거율의 변화가 없는 완만한 경향으로 나타났다. 전해초기반응에서 급격히 제거율이 증가한 것은 전류효율의 증가와 상관이 있는 것으로 조사되었다.

염소이온을 첨가하지 아니한 경우에는 초기 전해 시간부터 전해 종료시간까지 전류효율이 0.22 ~ 0.58%로 낮은 값을 나타내었는데, 이는 전해초기 전기량은 증가하되 암모니아성 질소의 제거량이 적었기 때문에 전류효율이 낮은 값을 나타낸 것으로 분석되었다. 암모니아성 질소의 제거율에 있어서는 전해초기 체류시간 56초에서 5.0%를 나타내었으며, 체류시간 168초에서 21.8%를 나타내었다.

결과적으로 전류효율은 전해질을 첨가하였을 경우는 전해초기 암모니아성 질소의 제거가 잘 이루어짐으로서 높아지는 특성을 나타내었으며, 전해질을 첨가하지 않았을 경우에는 암모니아성 질소의 제거율이 낮음으로서 전류효율 역시 낮은 것으로 나타났다. 따라서, 각 전해반응시간에서 오염물질의 제거율이 높을수록 전류효율은 증가하며, 이는 전해질 첨가 유무와도 상관이 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.3 질소의 제거특성

암모니아성 질소 20.0mg/L에 대하여 전류밀도 6.7A/dm<sup>2</sup> 조건에서 염소이온 1,660mg/L를 첨가한 경우와 염소이온을 첨가하지 아니한 경우에 대하여 체류시간에 따른 총질소, 암모니아성 질소, 아질산성 질소, 질산성 질소 등 질소화합물의 농도변화를 Table 4와 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다.

염소이온을 첨가 한 경우 체류시간에 따른 아질산성 질소의 농도는 체류시간의 증가와 함께 반응초기에는 증가하였다가 반응중반부터는 점차적으로 감소하는 경향을 나타내어 최종 체류시간에서 아질산성 질소의 농도는 1.3mg/L로 낮게 나타났다. 질산성 질소의 경우도 비슷한 경향을 나타내었는데, 반응초기 체류시간 56초에서 농도가 급격히 증가하였다가 반응시간이 경과함에 따라 질산성 질소의 농도는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 암모니아성 질소의 제거에 있어서 암모니아성 질소의 산화가 진행되면서 아질산성 질소와 질산성 질소의 형태를 형성하고, 체류시간이 더 증가함에 따라 생성된 질산성 질소는 다시

환원되어 질소가스로 제거되는 과정을 거침으로서, 총질소의 농도가 점차적으로 감소하는 것으로 보인다. 배 등(1984)의 연구에서도 유사한 반응을 보였으며, 암모니아의 전기화학적 산화는 중간생성물로 아질산과 질산이 생성된다고 보고하였다.

염소이온을 첨가하지 아니한 경우에 있어서는 반응초기부터 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도가 서서히 증가하는 경향을 나타내어 암모니아성 질소의 질산화반응 경향은 발견할 수 없었다. 따라서 질소화합물의 전기화학적 산화에 있어서 염소이온은 암모니아성 질소의 질산화에 중요하게 작용하는 것으로 분석되었다.

염소이온을 첨가한 경우에 있어서 체류시간에 따라 총질소의 농도는 반응초기에는 급격히 감소하다가 시간이 지남에 따라 차츰 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 암모니아성 질소의 농도는 반응초기에 급격히 낮아졌다가 반응이 평형을 이루는 아주 낮은 농도를 나타내었다. 최종 체류시간 168초에서 총질소의 농도는 4.00mg/L, 암모니아성 질소의 농도는 0.25mg/L를 나타내었다. 질산성 질소의 농도는 반응초기 급격히 증가하였다가 반응시간이 점차적으로 길어짐에 따라 차츰 감소하는 경향을 나타내어 최종 체류시간 168초에서는 2.45mg/L를 나타내었다.

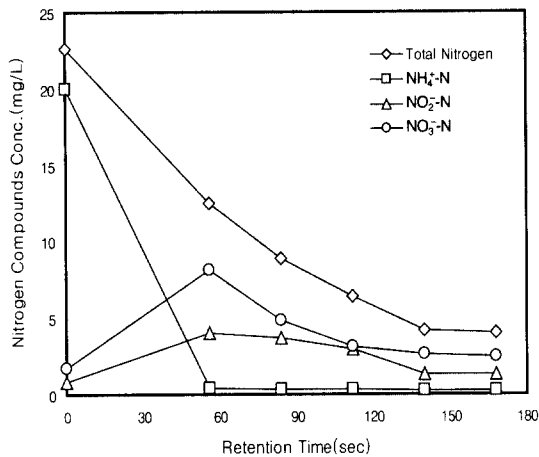
염소이온을 첨가하지 아니한 경우 전해반응 결과는 반응시간에 따라 총질소의 농도는 반응초기부터 반응이 끝나는 최종 체류시간 168초까지 완만히 제거되는 경향으로 나타나 최종 농도는 11.47mg/L를 나타내었다. 암모니아성 질소의 농도 역시 총질소의 농도변화와 유사한 경향의 변화를 나타내어 최종 처리수의 농도는 8.08mg/L로 나타났다. 그러나 질산성 질소의 농도는 반응시간이 점차적으로 진행됨에 따라 차츰 완만하게 증가하는 경향을 나타내어 최종 체류시간 168초에서 3.33mg/L로 나타났다. 또한 아질산성 질소의 농도 역시 전해반응시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었지만 최종 처리수가 0.057mg/L로 아주 낮은 값을 나타내었다.

## 4. 결 론

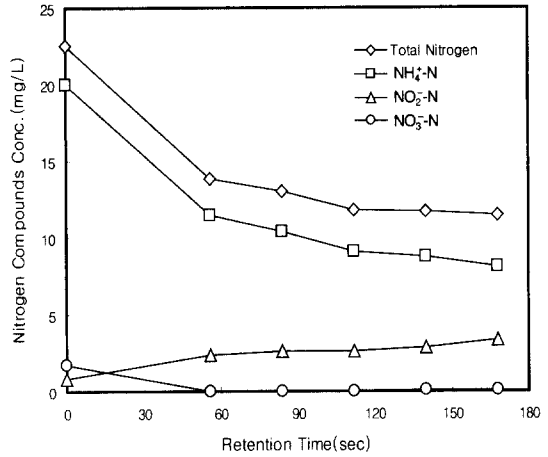
전기화학적 질소제거를 위하여 튜브형 전극을 수직으로 설치하고 양극 전극은 불용성 전극인 이산화

**Table 4.** Variation of T-N,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ , and  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  concentration in case of with 1,660mg/L chloride ion and without chloride ion according to retention time (Current Density = 6.7A/dm<sup>2</sup>)

Retention Time (sec)	With 1,660mg/L Chloride Ion				Without Chloride Ion			
	T-N (mg/L)	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NO}_2^-\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (mg/L)	T-N (mg/L)	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NO}_2^-\text{-N}$ (mg/L)	$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (mg/L)
0	22.58	20.00	0.86	1.72	22.58	20.00	0.86	1.72
56	12.54	0.40	4.00	8.14	13.88	11.44	0.033	2.41
84	8.88	0.36	3.70	4.82	13.01	10.37	0.035	2.60
112	6.42	0.30	3.00	3.12	11.78	9.09	0.038	2.65
140	4.17	0.25	1.30	2.62	11.72	8.81	0.050	2.86
168	4.00	0.25	1.30	2.45	11.47	8.08	0.057	3.33



**Fig. 5.** Variation of T-N,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ , and  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  concentration according to retention time with 1,660mg/L of chloride ion (Current Density = 6.7A/dm<sup>2</sup>).



**Fig. 6.** Variation of T-N,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ , and  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  concentration according to retention time without chloride ion (Current Density = 6.7A/dm<sup>2</sup>).

이리듐을 전착한 티타늄( $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ )을 사용하여 전기화학적 질소제거의 공정특성과 운전기법을 실험적으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 전해처리를 위한 튜브형 전극을 수직으로 세워 설치하는 경우, 전해반응기 하단의 유입구로 폐수를 압송하여 상향흐름을 유지함으로써 수평설치의 경우보다 전해반응 과정에서 발생하는 가스가 상부로 부상하여 원활히 배제되는 것을 알 수 있었다. 전해반응장치 내부를 폐수가 흐르는 동안 전극의 표면과 폐수의 접촉면적을 최대로 유지할 수 있는 잇점이 있는 것으로 판단된다.

2) 전기화학적 산화처리에 있어서 염소이온을 첨가하였을 경우 전류밀도와 체류시간이 증가할수록 염소이온의 농도가 감소함에 따라 유리염소의 농도는 증가하는 것으로 나타났다. 주입된 염소의 일부가 산

화되어 염소가스, 차아염소산 및 차아염소산 이온 등을 형성하는 것으로 추정된다.

3) 암모니아성 질소의 제거를 위한 전류효율은 전해질을 첨가하였을 경우 체류시간이 증가할수록 감소하였으며, 암모니아성 질소의 제거율은 반응초기에 급격하게 증가하였다. 각 전해반응 시간에서 전류효율은 암모니아성 질소의 제거율이 높을수록, 그리고 전해질의 첨가가 있었을 경우 높게 나타났다.

4) 염소이온 전해질을 첨가하였을 경우 아질산성 질소와 질산성 질소의 농도는 전해초기 증가하였다가 전해반응 중반부터는 점차적으로 감소하는 경향을 나타내어, 암모니아성 질소의 제거에 있어서 암모니아성 질소의 산화가 진행되면서 일부는 아질산성 질소와 질산성 질소의 형태를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 논문은 2004학년도 경성대학교 학술지원연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 길대수, 이병헌, 최해경, 권동민 (2000) "전기분해에 의한 고농도 질소제거의 특성," *대한환경공학회지*, **22**(2), pp. 265-277.
- 김영관, 오미영 (2000) "전기응집을 이용한 염색폐수의 처리," *대한환경공학회지*, **22**(8), pp. 1429-1436.
- 배성근, 박승조 (1984) "전기화학적 방법에 의한 폐수 중의 암모니아 제거에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **6**(1), pp. 44-55.
- 환경부 (1997) 수질오염공정시험방법.
- APHA, AWWA and WEF (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed., APHA, Washington, DC.
- Brillas, E., Calpe, J. C. and Casado, J. (2000) "Mineralization of 2,4-D by Advanced Electrochemical Oxidation Processes," *Wat. Res.*, **34**(8), pp. 2253-2262.
- Chiang, L. C., Chang, J. E. and Wen, T. C. (1995) "Indirect Oxidation Effect in Electrochemical Oxidation Treatment of Landfill Leachate," *Wat. Res.*, **29**(2), pp. 671-678.
- Chiang, L. C., Chang, J. E. and Tseng, S. C. (1995B) "Electrochemical Treatability of Refractory Pollutants in Landfill Leachate," *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **12**(1), pp. 71-82.
- Christos, C. (1994) "Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for Wastewater Treatment," *Environmental Oriented Electrochemistry*, Sequeira, C. A. C.(Ed.), Elsevier, pp. 77-102.
- Goodridge, F. and Scott, K. (1995) *Electrochemical Process Engineering - A Guide to the Design of Electrolytic Plant*, Plenum Press, pp. 17-76.
- Iniesta, J., Garcia, J. G., Exposito, E., Montiel, V. and Aldaz, A. (2001) "Influence of Chloride Ion on Electrochemical Degradation of Phenol in Alkaline Medium using Bismuth Doped and Pure PbO<sub>2</sub> Anodes," *Wat. Res.*, **35**(14), 3291-3300.
- Lidia, S., Jerimi, N. and Francesco, Z. G. (1995) "Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater Using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir Electrodes," *Wat. Res.*, **29**(2), 517-524.
- Lin, S. H. and Peng, C. F. (1996) "Continuous Treatment of Textile Wastewater by Combined Coagulation, Electrochemical Oxidation and Activated Sludge," *Wat. Res.* **30**(3), pp. 587-592.
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F. (1996) "Electrochemical Treatment of Textile Wastewater," *Water Science & Technology*, **34**(11), pp. 17-24.
- Rubach, S. and Saur, I. F. (1997) "Onshore Testing of Produced Water by Electroflocculation," *Filtration & Separation*, **10**, pp. 877-882.
- Scott, K. (1995) *Electrochemical Processes for Clean Technology*, The Royal Society of Chemistry, pp. 30-35.
- Vijayaraghavan K., Ramanujam. T. K. and Balasubramanian, N. (1998) "In Suit Hypochlorous Acid Generation for Treatment of Tannery Wastewater," *Jour. of Environmental Engineering*, **9**, pp. 887-891.