

ORIGINAL ARTICLE

전해처리법에 의한 탈황폐수 중의 COD 및 총 질소 제거

차고은 · 노다지 · 서정현 · 임준혁¹⁾ · 이태윤 · 이제근*

부경대학교 환경공학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과

Electrochemical Treatment of COD and T-N in Wastewater from Flue Gas Desulfurization Process

Go-Eun Cha, Da-Ji Noh, Jeong-Hyeon Seo, Jun-Heok Lim¹⁾, Tae-Yoon Lee, Jea-Keun Lee*

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 608-738, Korea

¹⁾Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

This paper presents the results of the electrochemical treatment of chemical oxygen demand(COD) and total nitrogen(T-N) compounds in the wastewater generated from flue gas desulfurization process by using a lab-scale electrolyzer. With the increase in the applied current from 0.6 Ah/L to 1.2 Ah/L, the COD removal efficiency rapidly increases from 74.5% to 96%, and the T-N removal efficiency slightly increases from 37.2% to 44.9%. Therefore, it is expected that an electrochemical treatment technique will be able to decrease the amount of chemicals used for reducing the COD and T-N in wastewater of the desulfurization process compared to the conventional chemical treatment technique.

Key words : Flue gas desulfurization process, Wastewater, Electrochemical treatment, COD, Total nitrogen

1. 서론

화력발전소에서 배출되는 탈황폐수는 일반적인 발전폐수에 비해 발생량은 적으나 화학적 산소 요구량 (Chemical Oxygen Demand, COD), 총 질소(Total Nitrogen, T-N), 중금속 등의 함유량이 매우 높다. 탈황폐수 중 COD 성분은 크게 NS-COD, 디티온산 이온($S_2O_6^{2-}$)에 의한 COD, $CaCO_3$ -COD, 유기물질에 의한 COD 등으로 분류되는데, 이중 NS-COD는 연소가스 중의 NO_2 와 SO_2 가 흡수탈황공정에서 반응하여 생성된 물질로서, 다른 COD 유발물질에 비해 상당히 안

정하여 쉽게 분해되지 않는 난분해성 물질이라 보고되고 있다(Gutberlet 등, 1996).

현재 화력발전소에서 사용하고 있는 탈황폐수 처리공정은 난분해성 COD와 중금속의 처리를 위해 매우 복잡한 공정이 운영되고 있으며, 상당한 처리시간과 비용이 요구된다. 특히 $NaNO_2$ 를 이용하여 난분해성 NS-COD를 처리하는 공정을 살펴보면, COD 처리를 위해 pH 2에서 과잉의 $NaNO_2$ 를 주입한 후, 잔류된 NO_2^- 의 산화를 위해 다시 $NaOCl$ 을 주입하고 있다. 그러나 $NaNO_2$ 주입법이 탈황폐수 중의 COD 제거에는 효과적이나, 문제점으로는 과잉의 $NaNO_2$ 주입에

Received 10 October, 2012; Revised 3 May, 2013;

Accepted 27 May, 2013

*Corresponding author : Jea Keun Lee, Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Phone: 82-51-629-6524

E-mail: leejk@pknu.ac.kr

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

의해 T-N농도가 증가하게 되므로, 최종 방류 전 T-N 처리를 위한 생물학적 처리비용이 증가하게 된다. 또 다른 공정으로는 pH 4에서 NaOCl을 주입하여 COD를 처리하고, 잔류하는 OCl⁻ 처리를 위해 NaHSO₃를 첨가하고 있다. 그러나 이와 같은 두 공정 모두 COD 처리를 위해 과다한 약품비가 소요되고 있을 뿐만 아니라 탈황폐수 처리공정에서 사용되고 있는 약품 대부분이 유독성 물질로서 보관 및 작업상 항상 안전성 문제가 대두되고 있어, 보다 안전하면서도 경제적인 탈황폐수 처리기술의 개발이 요구되고 있다.

현시점에서 탈황폐수 처리공정에 문제점인 공정의 복잡성, 고가의 약품비용, 관리의 어려움 등을 고려한 고효율의 경제적인 처리법으로 전해처리법이 적절한 것으로 판단되는데, 전해처리법은 폐수 중의 COD 유발물질을 전극 표면에서의 직접산화와 동시에 전해반응에서 생성된 HOCl에 의한 간접산화에 의해서도 처리되기 때문에 화학약품 처리법에 비해 COD 제거효율이 높고 처리시간이 짧아진다고 보고되고 있다 (Chiang 등, 1995; Mendia, 1982). 또한, 탈황폐수 내에는 많은 양의 Cl⁻을 함유하고 있어, 전해처리법을 적용할 경우 Cl⁻를 제공하기 위해 추가 주입되는 화학약품의 사용량 절감(Feng 등, 2003)이 가능하여 탈황폐수 처리비용을 크게 줄일 수 있을 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 lab-scale 전해장치를 이용하여 전해처리법에 의한 탈황폐수 중의 COD 및 T-N 처리성을 파악하기에 앞서, 약품주입법과 전해처리법에 의한 탈황폐수 처리성을 비교 검토하였다. 또한, 전해처리법에서 공급전류량(Ah/L)변화에 따른 COD 및 T-N 제거 특성을 파악하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 탈황폐수 시료의 성상

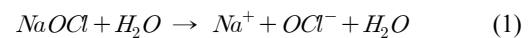
본 연구에 사용된 탈황폐수는 H 화력발전소의 습식 배연탈황공정에서 배출되는 폐수로서, 1차 응집 침전조를 거쳐 1차 반응조로 유입되는 것을 시료로 선정하였고, 그 성상은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of FGD wastewater used in the study

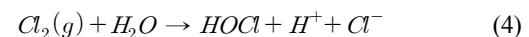
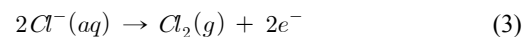
Contents	Unit	Value
pH	-	6.5
Suspended Solids	mg/L	10,000
COD	mg/L	154
Total Nitrogen	mg/L	250
Cl ⁻	mg/L	13,000
SO ₄ ²⁻	mg/L	5,386
Mg ²⁺	mg/L	3,606
Na ⁺	mg/L	2,827
Ca ²⁺	mg/L	1,313

2.2. NaOCl 약품주입에 따른 탈황폐수 중의 COD 제거

약품처리법에서 탈황폐수 중의 COD를 처리하기 위하여 NaOCl이 상용 적으로 사용된다. NaOCl은 수중에서 식(1)과 같이 해리된다. 또한, 이때 해리된 OCl⁻는 pH 변화에 따라 평형상태에서 식(2)와 같이 HOCl이 생성되며, 탈황폐수 중의 COD는 HOCl 및 OCl⁻에 의하여 제거된다. (AWWA, 1973; Karaoğlu and Uğurlu, 2009)



또한, 전해처리법에서는 식(3) ~ (5)와 같은 반응으로 HOCl 및 OCl⁻가 생성되어(Rajkumar과 Palanivelu, 2004; Rajkumar 등, 2006) 약품주입법과 동일한 방법으로 COD를 제거하게 된다.



그러나, 약품주입법에서는 NaOCl을 주입하고, 전해처리법에서는 전류공급량에 따른 일정량의 HOCl이 생성됨으로 약품주입법과 전해처리법에서 COD 제거성을 비교하기 위해서는 NaOCl/COD 또는 HOCl/COD 질량비 중의 하나로 통일할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 전해처리법에서 생성된 HOCl 양을 NaOCl로 환산하여 NaOCl/COD 질량비에 따른 COD 제거효율로 나타내어 성능을 비교하고자 한다.

약품주입법에서 COD 제거실험은 1 L 비커에 탈황 폐수 500 ml 씩을 취한 후 NaOCl/COD 질량비가 0에서 20이 되도록 NaOCl을 각각 주입(NaOCl/COD mass ratio에 따라 500 ml 시료 당 NaOCl을 0, 154, 308, 462, 616, 770, 924, 1,078, 1,232, 1,386, 1,540 mg)하고 일정한 교반속도에서 30분간 반응시킨 후에 이에 따른 COD 저감특성을 보았다.

2.3. 전해장치 및 운전

탈황폐수 중의 COD 및 T-N 제거를 위한 lab-scale 전해처리 시스템의 구성도는 Fig. 1과 같다. 전해시스템은 전해반응기, 직류전원 공급 장치, 저장조로 구성되어 있다. 전해반응조는 투명 아크릴로 제작하였으며, 반응조 내부 용량은 2.7 L이며, 반응조 내부에 양극과 음극이 교대로 4 장씩 평행하게 설치(전극크기 84 mm × 168 mm, 양극과 음극 간의 간격 = 7.5 mm) 되어 있다.

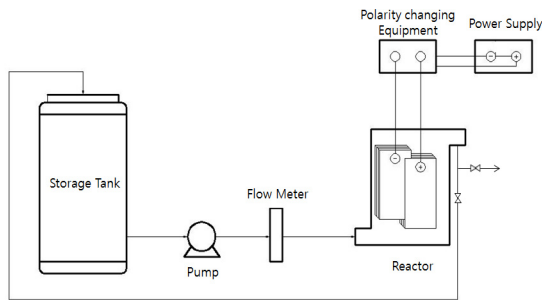


Fig. 1. Schematic diagram of the non-fouling electrolysis process.

본 연구에서는 전해 운전 중 음극 표면에 생성된 스케일 제거를 위해 (Kraft 등, 1999; Yan 등, 1993) 주기적으로 극성변환을 하기 때문에 양극과 음극의 재질을 모두 티타늄에 IrO₂와 RuO₂가 코팅된 mesh type 전극을 사용하였다. 직류 전원장치(DC 30 V × 30 A)은 정전류 모드로 운전되며, 10분 간격으로 양극과 음극의 극성이 주기적으로 전환된다. 저장조는 PE 재질의 원형 수조로서, 용량은 40 L이다.

전해시스템의 운전은 먼저 탈황폐수 20 L를 저장조에 넣은 후 정량펌프에 의해 14 L/min의 유속으로 전해반응조 하부로 유입되고, 전해반응조 상부로 유

출되어 저장조로 들어가게 되며, 정전류 모드의 전원 장치로부터 10 A의 전류를 공급하여 공급전류량(Ah/L)변화에 따른 탈황폐수 중의 COD와 T-N의 제거 특성을 조사하였다.

2.4. 분석방법

탈황폐수 중의 COD는 Standard Methods(APHA, 2005)의 산성-과망간산칼륨법(COD_{Ma})에 의해 분석하였고, T-N은 분석용 kit(HACH, DR 2700 Spectrophotometer)를 이용하여 분석하였다. 또한, 용존 중금속은 Inductively coupled plasma mass spectrometer(Perkin Elmer, Elan 6100)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 약품주입에 의한 탈황폐수 내 COD 저감특성

탈황폐수 중에 존재하는 COD 처리를 위해 현재 사용하고 있는 약품주입법은 주로 NaOCl이나 NaNO₂를 산화제로 이용하고 있다. 그러나 전해처리법에 의한 COD 제거는 전극 표면에서의 직접 산화와 더불어 탈황 폐수 내에 존재하는 염소이온으로부터 HOCl을 발생시켜 간접적으로 산화시키는 방법에 의하여 제거된다. 따라서, 본 연구에서는 약품주입법 중 NaOCl을 산화제로 이용하는 방법을 선택하였다.

COD 제거를 위한 산화제 주입량은 초기 COD 농도를 기준으로 NaOCl/COD 질량비를 0에서 20까지 조정하여 NaOCl/COD 질량비 변화에 따른 COD 농도변화를 측정하여, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

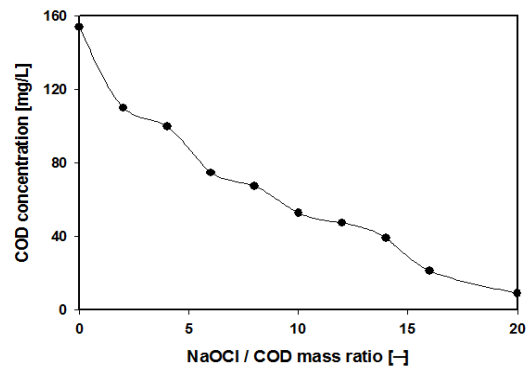


Fig. 2. The variation of COD concentration with NaOCl/COD mass ratio in chemicals NaOCl injection process.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 탈황폐수의 초기 COD 농도는 154 mg/L로 나타났으며, NaOCl/COD 질량비가 증가, 즉 초기 COD 농도에 대한 NaOCl 주입량의 비가 증가할수록 COD가 많이 제거됨을 볼 수 있다. 본 연구에서는 탈황폐수 내 COD 농도를 10 ppm 이하로 저감시키는 것을 목표로 설정하였는데, 이 목표치를 달성하기 위해서는 NaOCl/COD 질량비를 20 정도로 유지하면 가능할 것으로 판단된다.

3.2. 전해처리법에 의한 탈황폐수 내 COD 저감특성

약품주입법에서 얻은 결과를 토대로 전해처리법에서 10 A의 전류를 일정 기간동안 공급하였을 때 이론적으로 생성되는 HOCl량을 근거로 하여 공급전류량(Ah/L)변화에 따른 탈황폐수 내의 COD 농도변화를 각각 측정하여, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보면 약품주입법과 유사하게 공급전류량이 증가할수록 COD 농도는 감소함을 알 수 있으며, 초기 COD 농도가 154 ppm을 기준으로 볼 때 공급전류량이 1.2 Ah/L 이상이면 COD 농도를 10 ppm이하로 낮출 수 있음을 알 수 있다.

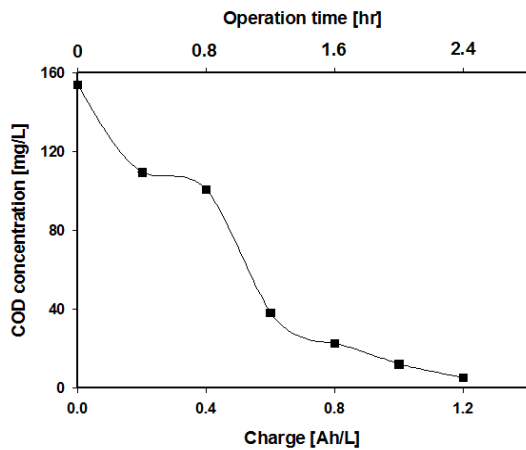


Fig. 3. The variation of COD concentration with the applied current (cell current : 10A).

전해법에서 얻은 Fig. 3의 결과를 약품주입법과 비교하기 위해 공급전류량(Ah/L)에 따른 HOCl의 생성량은 식(3)과 (4)에 의하여 패러데이법칙을 이용하여 이론적으로 계산하였다.(Pickett, 1977)

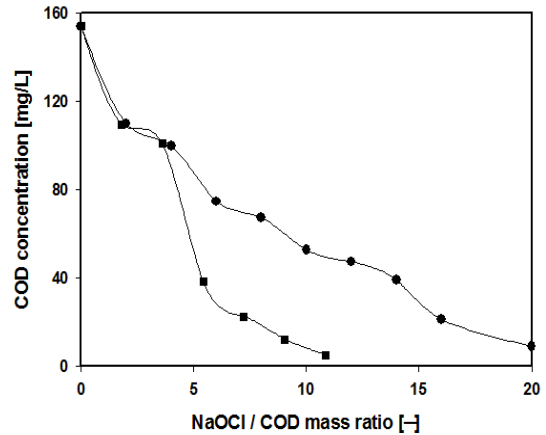


Fig. 4. Comparison of COD concentration with NaOCl/COD mass ratio between chemicals injection and electrochemical process(—■—Electrochemical, —●— Chemicals injection).

이를 약품주입법에서와같이 NaOCl/COD 질량비로 환산하여 Table 2에 나타내었다. 그리고 이 결과값을 약품주입법과 직접 비교하기 위해 Fig. 2와 Table 2에 나타난 NaOCl/COD 질량비에 따른 COD 농도변화를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4의 결과를 살펴보면, 약품주입법에 비해 전해처리법이 동일한 NaOCl/COD 질량비에서 높은 COD 제거특성을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 NaOCl 약품주입법에서는 HOCl에 의한 산화에 의해 COD가 제거되지만, 전해처리법에서는 탈황폐수 내에 존재하는

Table 2. The variation of COD concentration according to the mass of HOCl(or HOCl/COD and NaOCl/COD mass ratios) calculated with the applied current shown in Fig. 3

Applied Current (Ah/L)	Theoretically Calculated			COD _{Mn} (ppm)
	HOCl (g/L)	HOCl/COD mass Ratio [-]	NaOCl/COD mass ratio [-]	
0	0	0.000	0.000	154.0
0.2	0.196	1.273	1.806	109.6
0.4	0.392	2.545	3.612	100.9
0.6	0.588	3.818	5.418	38.3
0.8	0.784	5.091	7.224	22.6
1.0	0.980	6.364	9.030	12.2
1.2	1.176	7.636	10.836	5.2

COD가 전해반응에 의해 생성된 HOCl에 의한 간접 산화, 더불어 전극표면에서 전극반응에 의한 직접산화, 그리고 전극반응에서 생성된 중간생성물에 의한 산화(Chiang 등, 1995; Mendia, 1982)가 동시에 일어나기 때문에 약품주입법에 비해 COD 제거율이 높은 것으로 판단된다.

3.3. 전해처리법에서 공급전류량에 따른 COD 및 T-N 저감효율

Lab-scale 전해처리 시스템을 이용하여 공급전류량(Ah/L)변화에 따른 COD 및 T-N 제거 효율을 측정하여, 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 공급전류량이 0.6 Ah/L에서 1.2 Ah/L로 증가할수록 COD 제거율은 75.2%에서 96.6%로 가파르게 상승하나, 동일한 공급전류량 조건에서 T-N 제거율은 37.2%에서 44.9%정도로 완만하게 증가함을 볼 수 있다.

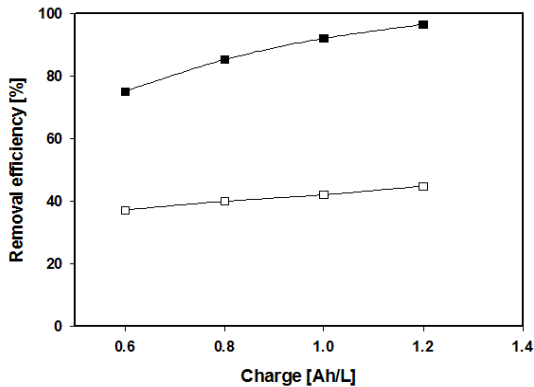
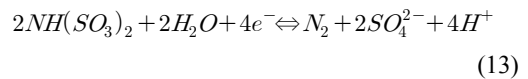
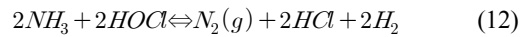
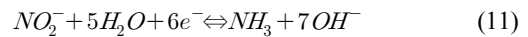
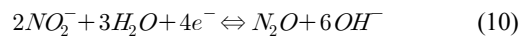
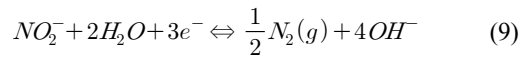
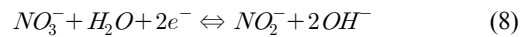
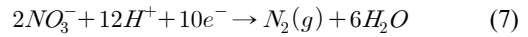


Fig. 5. The removal efficiencies of COD and T-N with the applied current(—□—T-N, —■—COD).

이와 같은 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 전해처리법에서는 탈황폐수 내에 존재하는 COD가 전극표면에서의 직접산화와 전해과정에서 생성된 HOCl에 의한 간접산화에 의해 분해되기 때문에 높은 제거효율을 나타낸다. 이에 반하여 탈황폐수 내에 존재하는 대부분의 T-N은 NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, NH₄⁺-N가 주종을 이루고 있고, 식 (6) ~ (13)과 같은 전기화학적 산화/환원반응에 의해 저감되는 것으로 보고되고 있으나(Kopara와 Ogutveren, 2002; Li 등, 1988; Paidar 등,

1999), 일반적인 전해처리법에 의해서는 T-N 중의 일부만 저감되기 때문에 COD에 비해 낮은 제거효율을 보이는 것으로 판단된다.



따라서 탈황폐수 내에 존재하는 T-N의 제거효율을 높일 수 있는 전해처리법의 개발이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

전해처리법에 의해 탈황폐수 중의 COD 및 T-N 제거성을 파악하기 위하여 lab-scale 전해처리시스템에서 공급전류량(Ah/L) 변화에 따른 COD 및 T-N 제거 연구를 수행하였으며, 그 결과를 약품주입법과 비교하였다. 약품주입법에서는 초기 COD 농도가 154 ppm인 탈황폐수를 COD 농도 10 ppm이하로 저감시키기 위해서는 NaOCl/COD 질량비가 20 이상이 되도록 NaOCl을 주입하여야 하는 것으로 나타났다. 그러나 전해처리법에서는 약품주입법과 동일하게 초기 COD 농도 154 ppm을 10 ppm 이하로 저감하기 위해서는 공급전류량을 1.2 Ah/L 정도 공급하면 가능하였고, 이를 이론적 NaOCl생성량으로 계산하였을 때 약품주입법보다 훨씬 낮은 NaOCl/COD 질량비인 10.836에서 약품주입법과 유사한 COD 제거효율을 보였다. 또한 전해처리법에서는 COD 뿐만 아니라 T-N도 상당량 제거할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2011학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행되었습니다.(PK-C-D-2011-0139)

참 고 문 헌

- APHA, 2005, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st Ed., Port City Press, Baltimore, USA.
- AWWA, 1973, Water chlorination principles and practices, Colorado, USA.
- Chiang, L. C., Chang, J. E., Wen, T. C., 1995, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Res.*, 29, 671-678.
- Feng, C., Norio, S., Satoru, S., Takaaki, M., 2003, Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system, *J. Hazard. Mater.*, 103, 65-78.
- Karaoğlu, M. H., Uğurlu, M., 2009, Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195, *J. Hazard. Mater.*, 174, 864-871.
- Koparal, A. S., Ogutveren, U. B., 2002, Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 89, 83-94.
- Kraft, A., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schroeder, F., Rennau, J., 1999, Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from portable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits, *J. Appl. Electrochem.*, 29, 895-902.
- Li, H. L., Robertson, D. H., Chambers, J. Q., Hobbs, D. T., 1988, Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in concentrated sodium hydroxide at platinum and nickel electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 135(5), 1154-1158.
- Mendia, L., 1982, Electrochemical processes for wastewater treatment, *Water Res.*, 14, 331-344.
- Paidar, M., Rousar, I., Bouzek, K., 1999, Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns, *J. Appl. Electrochem.*, 29, 611-617.
- Pickett, D. J., 1977, *Electrochemical reactor design*, Elsevier scientific publishing company, New York, 7-9.
- Rajkumar, D., Palanivelu, K., 2004, Electrochemical treatment of industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 113, 123-129.
- Rajkumar, D., Song, B. J., Kim, J. G., 2007, Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds, *Dyes and Pigments*, 72, 1-7.
- Yan, J. F., Nguyen, T. V., White, R. E., Griffin, R. B., 1993, Mathematical modeling of the formation of calcareous deposits on cathodically protected steel in seawater, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 733-742.