J. Korean Soc. Environ. Eng., 38(8), 411~419, 2016
Original Paper
http://dx.doi.org/10.4491/KSEE.2016.38.8.411
ISSN 1225-5025, e-ISSN 2383-7810

재순환방식 튜브형 전해모듈시스템을 이용한 안료폐수의 전기화학적 산화

Electrochemical Oxidation of Pigment Wastewater Using the Tube Type Electrolysis Module System with Recirculation

정 종 식
Jong Sik Jeong

욱성화학(주) 기술연구소
R&D Center of Ukseung Chemical Co., Ltd

(Received February 22, 2016; Revised June 22, 2016; Accepted July 15, 2016)

Abstract : The objective of this study was to evaluate the application possibility of tube type electrolysis module system using recirculation process through removal organic matters and nitrogen in the pigment wastewater. The tube type electrolysis module consisted of a inner rod anode and an outer tube cathode. Material used for anode was titanium electroplated with RuO_2. Stainless steel was used for cathode. It was observed that the pollutant removal efficiency was increased according to the decrease of flowrate and increase of current density. When the retention time in tube type electrolysis module system was 180 min, chlorate concentration was 382.4~519.6 mg/L. The chlorate production was one of the major factors in electrochemical oxidation of tube type electrolysis module system using recirculation process used in this research. The pollutant removal efficiencies from the bench scale tube type electrolysis module system using recirculation operated under the electric charge of 4,500 C/dm^2 showed the COD_{Mn} 89.6%, COD_{Cr} 67.8%, T-N 96.8%, and Color 74.2%, respectively and energy consumption was 5.18 kWh/m^3.
Key Words : *Tube Type, Electrolysis Module System, Recirculation, Electrochemical Oxidation, Pigment Wastewater*

요약 : 본 연구에서는 안료폐수 중에 포함되어 있는 유기물질과 질소를 처리함으로써 재순환방식을 이용한 튜브형 전해모듈시스템의 적용 가능성을 평가하였다. 튜브형 전해모듈은 내부 봉형 양극과 외부 튜브형 음극으로 이루어져있다. 양극의 재질은 RuO_2로 전착된 티타늄이었고 음극의 재질은 스테인리스 스틸이었다. 재순환형 튜브형 전해모듈시스템에서 오염물질의 제거율은 유량이 감소할수록 그리고 전류밀도가 증가할수록 높아졌다. 전해모듈시스템에서 체류시간이 180분일 때 염소산이온의 농도는 382.4~519.6 mg/L로 나타났다. 본 연구에서 사용한 재순환방식을 이용한 튜브형 전해모듈시스템에서 염소산이온의 생성은 전기화학적 산화의 중요한 인자 중의 하나이다. Bench scale의 재순환방식 튜브형 전해모듈시스템에서 전력량을 4,500 C/dm^{2}으로 공급하였을 경우 COD_{Mn}은 89.6%, COD_{Cr}은 67.8%, T-N은 96.8% 그리고 색도는 74.2%가 제거되었으며, 이때 에너지 소모량은 5.18 kWh/m^{3}이었다.
주제어 : 튜브형, 전해모듈시스템, 재순환, 전기화학적 산화, 안료폐수

1. 서 론

폐수 중에 포함되어 있는 유기물질과 질소 및 인의 처리를 위하여 생물학적인 처리공정이 기본적으로 적용되고 있지만 미생물에 독성을 끼치는 물질이 폐수 중에 포함되어 있을 경우에는 오염물질의 제거에 한계가 있다. 최근에는 UV, O_3, H_2O_2 등의 조합에 의한 고급산화공정 기술이 적용되어 생물학적 처리를 거친 후에도 제거가 되지 아니한 미량의 잔존 난분해성 오염물질을 제거하고 있다. 전기화학적 공정(Electrochemical process) 역시 난분해성 오염물질의 처리를 위한 방법으로 중요하게 제시되고 있는데, 특히, 유기물질[1,2]과 질소화합물,[3,4] 인화합물[5] 그리고 불소[6] 및 중금속[7]의 제거에 효과가 있다고 연구자들은 보고하고 있다.

전기화학적으로 오염물질이 제거되는 원리는 직접양극산화와 간접산화방법에 의한다고 보고되고 있다. 직접양극산화는 양극 전극의 표면에서 직접 전자의 이동을 통해 오염물질을 제거하는 방법이고, 간접산화는 전기분해 과정에서 여러 가지 강한 산화력을 가지고 있는 물질이 생성되는데, 이러한 산화성 물질의 생성으로 인하여 벌크영역에서 오염물질을 제거시키는 방법을 말한다.[8~10] 최근에는 전기화학적 처리 원리 중에서 직접양극산화보다는 간접산화를 통한 오염물질의 제거에 더 중요성을 가지고 연구되고 있다.

전기화학적 처리에서 주된 관심은 전해반응조의 형태, 전극의 재질 그리고 처리하고자 하는 폐수의 종류나 물리화학적 특성에 따라서 전기응집과 전해부상, 그리고 전기화학적 산화라는 기술로 발전하였다. 많은 문헌에서 발표하고 있는 판형(Plate type)이나 봉형(Rod type) 등의 전기화학적 반응기나 전해처리 시스템의 구성, 그리고 불용성 또는 활성전극의 개발은 전기화학적 공정에 의한 난분해성 산업폐수의 처리에 유효하게 적용되고 있다고 보고하고 있다.[11,12] 그러나 실제 산업폐수 처리장의 현장 적용에 있어서 성공적인 사례는 아직 그리 많지 않은 실정이고, 특히 실험실적 규모의 연구수준을 벗어나지 못하고 있는 형편이다. 따라서 효율적인 전기화학적 산화반응기의 구조나 시스템의 구성을 통하여 실

† Corresponding author E-mail: jsiksun@ukseung.co.kr Tel: 051-718-5307 Fax: 051-528-9974

용화 규모의 연구가 충분히 이루어져야만 전기화학적 공정을 상용화 시키는데 앞장설 수 있을 것으로 생각된다.

이에 본 연구에서는 전기화학적 반응기의 형태를 튜브형(Tube type)으로 하는 전해모듈시스템(Electrolysis module system)에 재순환방식을 채택한 전해처리장치를 이용하여 난분해성 산업폐수인 안료폐수를 처리하면서 전기화학적 산화처리장치의 상용화 가능성을 평가하고자 하였다. 구체적인 연구목적으로는 첫째, 튜브형 전해모듈시스템에 적용한 재순환방식의 효과를 파악하고, 둘째, 전해처리 운전조건인 유량, pH, 전류밀도 그리고 염소이온의 농도에 따른 전해처리의 특성을 분석하였으며, 셋째, Bench scale의 재순환방식 튜브형 전해모듈시스템을 현장에 적용하는 운전을 수행함으로써 오염물질의 제거율과 에너지소모량을 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료 및 장치

본 연구의 실험에서 사용한 안료폐수는 유기 및 형광안료를 생산하는 U사의 안료제조공정에서 발생하는 실폐수로서, 무기응집제인 폴리황산규산알루미늄(Poly aluminum silicate sulfate)과 고분자응집제에 의하여 1차 화학 응집 및 부상처리를 실시하고 2차 생물학적인 처리 후 2차 침전조를 거쳐 나오는 처리수 이었다. 본 연구의 실험에서 사용한 안료폐수는 COD_{Mn}이 120.0~191.3 mg/L, COD_{Cr}이 348.0~813.5 mg/L, T-N이 30.0~193.0 mg/L, 그리고 색도는 166.0~858.0 ADMI인 특성을 가지고 있었다.

본 연구의 실험실적 규모에서 사용한 튜브형 전해반응기의 전해모듈은 내경이 Φ120 mm인 아크릴 내부에 내경이 36.0 mm인 외관과 외경이 16.0 mm인 내봉이 조합된 전극구조를 설치하였으며, 외부 아크릴 전해모듈에는 순환장치를 설치하여 전해모듈 내부로 재순환이 되도록 제작하였다. 이때 전극간의 간격은 10.0 mm이었으며, 전해반응에 참여하는 유효전극의 길이는 400 mm이었다. 본 연구에서 사용한 양극 전극의 재질은 이산화이리듐(RuO_2)이 전착된 티타늄(Ti)이었으며, 음극전극의 재질은 스테인리스 스틸이었다. 내부 순환이 가능하도록 재순환장치가 되어 있는 실험실적 규모의 튜브형 전해모듈시스템 구성도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

본 연구의 실험실적 규모 실험에서는 튜브형 전해모듈시스템을 거쳐서 처리되는 폐수에 있어서 재순환을 하였을 경우와 재순환을 하지 않았을 경우의 오염물질 제거효율을 우선 평가하였다. 이에 대한 실험방법으로는 다음과 같다. 폐수는 유입수조에서 정량펌프를 통하여 튜브형 전해모듈 내부로 이송되었으며, 이때 양극과 음극 사이를 통과하는 폐수에 전원공급장치를 통하여 10 A/dm^2의 직류 전류를 일정하게 흘려줌으로써 전해반응이 일어나도록 하였다. 폐수는 상향류 흐름에 따라 이송하였으며 튜브형 전해모듈 상부에 설치되어 있는 재순환 밸브를 통하여 1Q의 량으로 다시 유입구 쪽으로 재순환이 되도록 하였다. 튜브형 전해모듈 내부에 폐수가 머무르는 체류시간은 30분으로 하였다.

좀 더 구체적으로 본 연구에서 사용한 재순환방식의 튜브

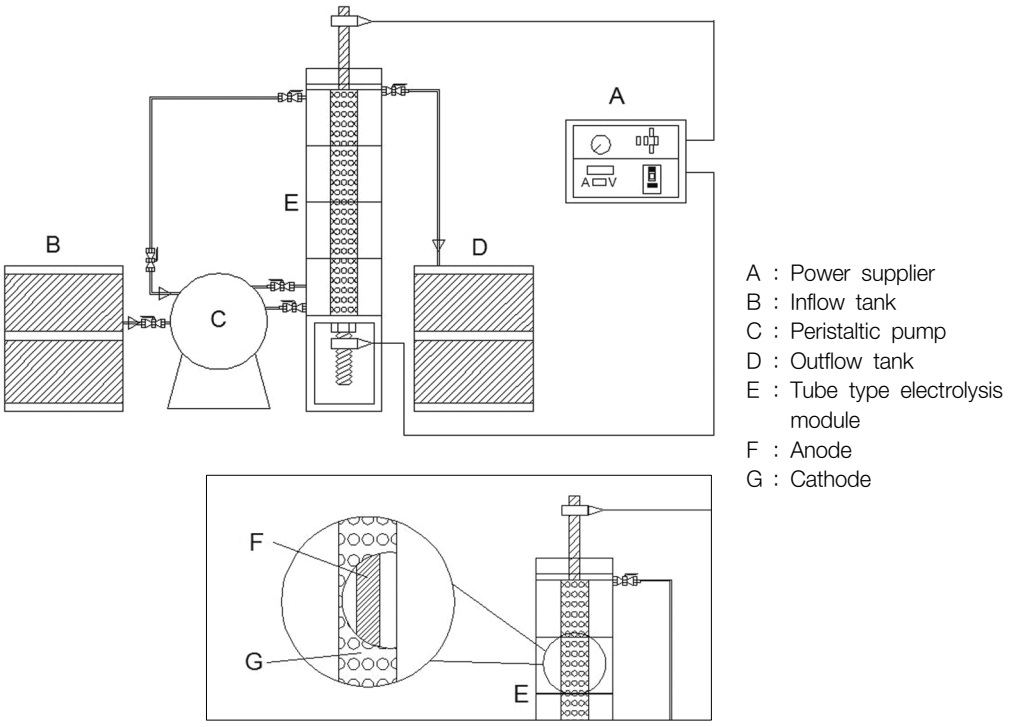


Fig. 1. Schematic diagram of lab scale tube type electrolysis module system using recirculation.

형 전해모듈 시스템의 설계 특성을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 U사의 안료폐수에 대하여 전류밀도, pH, 전해질 농도, 유량, 체류시간에 대한 변화를 주면서 그 효과를 평가하였다. 기준이 되는 유량 조건은 150 mL/min, 전류밀도 조건은 7.5 A/dm^{2}이었다. 그 외에는 조절하는 조건 한 가지를 제외한 다른 조건들은 변화를 주지 않고 실험을 실시하였다. 최적조건을 찾기 위하여 전류밀도는 2.5 A/dm^2, 7.5 A/dm^2, 10 A/dm^{2}로 하였고, pH는 pH 5, pH 7, pH 9로 하였으며, 유량은 75 mL/min, 150 mL/min, 450 mL/min로 하였다. 그리고 염소이온 농도는 NaCl의 추가 투입 및 희석하여 비교 실험을 수행하였다. 각 영향 인자별 실험에서 전해처리시간의 변화는 각 실험조건별로 정해진 유량으로 유입을 시키면서 튜브형 전해모듈시스템의 통과 횟수를 늘림으로써 전해처리시간을 조절하였으며, 이때 전해처리시간은 10분에서 180분까지로 하였다.

2.3. Bench scale 실험장치 및 방법

본 연구의 실험에서 사용한 Bench scale 재순환방식에 의한 튜브형 전해모듈시스템의 흐름도를 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치는 유입수조, 유량조정조, 재순환펌프, 튜브형 전해모듈시스템 그리고 처리수조 등으로 구성되어 있다. 유량조정조의 용량은 70 L, 튜브형 전해모듈의 유효용량은 4.5 L이었다. 튜브형 전해모듈은 Φ120 mm 크기의 아크릴 모듈 내부에 내경이 Φ26.0 mm인 스테인리스 재질의 외관 음극과 Φ16.0 mm인 티타늄에 이산화루테늄이 전착된 Ti/RuO_2 재질의 내봉 양극을 관과 봉이 조합된 튜브형 전극의 형태로 2열 배열함으로써 제작하였다. 이때 튜브형 전해모듈에서 반응에 참여하는 유효전극의 길이는 400 mm이었고, 전극간의 간격은 5.0 mm이었다. Bench scale 실험장치에서 전극간의 간격을 5.0 mm로 한 것은 본 연구자의 선행연구에서 전극 간격의 영향을 평가한 결과, 전극 간격이 좁을수록 짧은 체류시간에서 오염물질의 제거율이 높게 나타남을 확인하였기 때문이다.[13,14]

튜브형 전해모듈로 공급되는 전류밀도의 량은 7.5 A/dm^{2}이었으며, 튜브형 전해모듈 내부에 폐수가 머물러서 전해반응이 일어나도록 하는 체류시간은 5분과 10분 각각 두 종류로 하였다. 폐수는 유입수조에서 유량조정조로 이송되었고 유량조정조 외부에는 튜브형 전해모듈시스템이 설치되어 유량조정조에서 튜브형 전해모듈로 폐수가 재순환되도록 하였다. 실험에서는 유량조정조로 유입되는 폐수의 유량을 7 L/hr와 14 L/hr 두 종류로 하였으며, 튜브형 전해모듈시스템에 공급되는 전하량을 쿨롱(Coulombs, C) 단위를 사용하여 2,250 C/dm^{2}과 4,500 C/dm^2 두 종류로 하였다. 수질오염물질 분석항목은 COD_{Mn}, COD_{Cr}, T-N 그리고 색도이었으며, 에너지 소모량은 본 연구에서 사용한 실험장치에 부착된 적산전력계를 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재순환효과 평가

Table 1에는 안료폐수를 전해처리 함에 있어서 튜브형 전해모듈 내부에 폐수가 머무르는 체류시간을 30분으로 하고 튜브형 전해모듈로 폐수를 재순환을 하지 않았을 경우와 1Q의 량으로 튜브형 전해모듈 내부에 있는 폐수를 재순환하였을 경우 오염물질의 제거효과를 나타내었다. 폐수를 재순환 하였을 경우에는 원폐수가 1Q의 량으로 전해모듈 내부로 유입되고 다시 모듈 내부에 있는 1차 전해반응이 일어난 폐수가 1Q의 량으로 정량펌프를 통하여 재순환되어 튜브형 전해모듈로 다시 유입되게 된다. 이때 전해모듈 내부는 2Q의 량으로 흐르게 되어 초기 유입되는 원폐수가 전해모듈 내부에 머무르는 체류시간이 15분이 되고 재순환되어

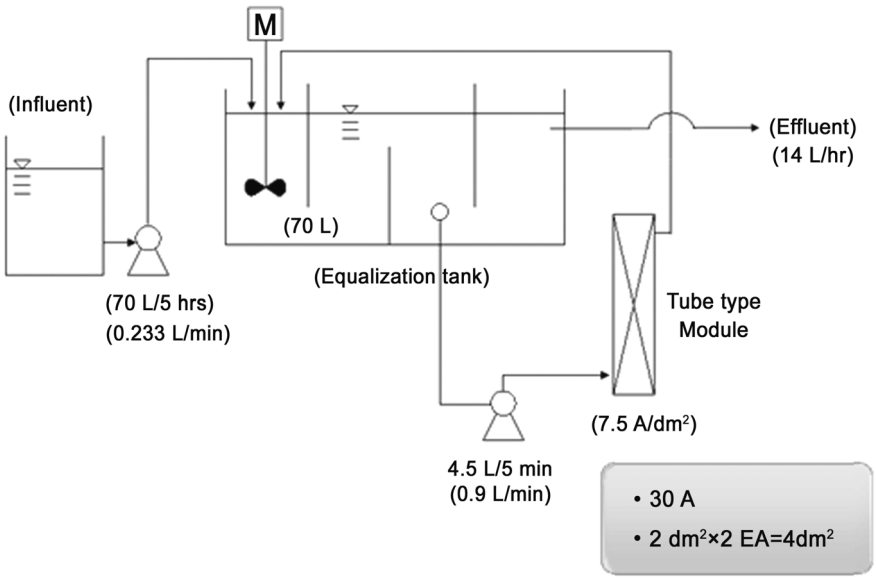


Fig. 2. Flow diagram of bench scale tube type electrolysis module system using recirculation.

Table 1. Effects of pollutant removal efficiency according to recirculation

Items	Raw water	No Recirculation	1Q Recirculation
COD_{Mn} (mg/L) [Mean removal rate (%)]	120.0~132.5	84.0~87.0 [32.1±4.6]	70.0~83.0 [39.0±8.2]
COD_{Cr} (mg/L) [Mean removal rate (%)]	348.0~386.0	216.0~283.0 [31.4±12.7]	193.0~276.0 [35.4±14.7]
T-N (mg/L) [Mean removal rate (%)]	30.0~40.0	10.0~16.0 [63.4±3.4]	6.0~17.0 [68.8±11.3]
Color (ADMI) [Mean removal rate (%)]	366~390	70~85 [79.5±2.7]	65~81 [80.6±2.7]

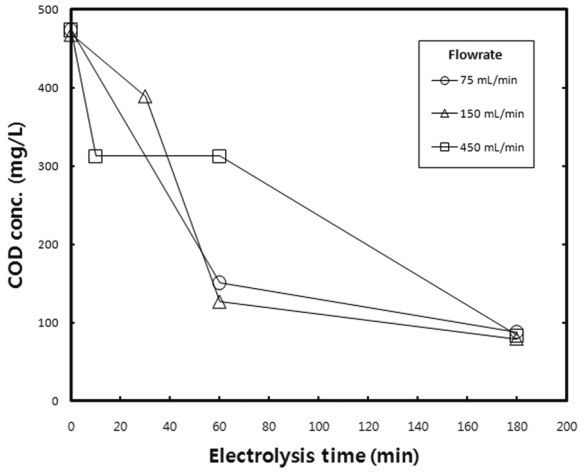
유입되는 폐수의 체류시간도 15분이 되어 원폐수와 재순환수가 합하여 전해모듈 내부에 머물러서 전해처리가 되는 체류시간이 30분이 되는 것이다.

그 결과 1Q의 량으로 튜브형 전해모듈 내부로 재순환을 하였을 경우 COD_{Cr}의 제거효율은 평균 35.4±14.7%, T-N의 제거효율은 평균 68.8±11.3%로 나타났으며, 튜브형 전해모듈 내부로 재순환을 시키지 않았을 경우 COD_{Cr}의 제거효율은 평균 31.4±12.7%, T-N의 제거효율은 평균 63.4±3.4%로 나타났다. 이는 튜브형 전해모듈 내부로 재순환을 시켰을 경우 오염물질의 제거효율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 전체적으로 제거효율이 아주 높아지는 것은 아니었지만 COD와 T-N의 경우 평균 제거효율이 4.0~6.9% 정도 올라가는 것으로 확인되었다. Korbahti 등[15]은 튜브형 전해반응기를 사용하여서 폐수 중에 포함되어 있는 페놀을 효과적으로 처리하였을 뿐만 아니라 비에너지소모율에서도 낮은 값을 나타내었다고 보고하였는데, 본 연구의 튜브형 전해반응기에 재순환 방식을 적용하는 것은 산업폐수처리용 전해처리장치를 상용화하는데 유효할 것으로 판단되었다.

3.2. 유량 변화의 영향

전류밀도의 세기를 7.5 A/dm^{2}으로 하고 유량이 75 mL/min, 150 mL/min, 450 mL/min로 변화하는 동안 유량 변화에 따른 COD_{Cr}과 T-N의 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 전해처리 전 원수의 COD_{Cr} 농도는 474.0 mg/L이며, 유량조건에 따라 전해처리시간 10분에서 180분까지 COD_{Cr}의 농도를 측정하였다. 유량 조건 중 75 mL/min일 때 180분 전해처리 시간으로 COD_{Cr} 농도는 57.3 mg/L가 되어 87.9%의 COD_{Cr} 제거율이 얻어졌으며, 유량조건 중 COD_{Cr} 처리가 잘 되는 것으로 나타났다. 150 mL/min 유량일 때 180분 전해처리 시간으로 COD_{Cr} 농도는 78.9 mg/L이며 83.2%의 COD_{Cr} 제거율이 얻어졌고, 450 mL/min 유량조건일 때 180분 전해처리 시간으로 COD_{Cr} 농도는 83.3 mg/L가 되어 82.4%의 COD_{Cr} 제거율을 보였다. 3개의 분석자료를 비교해 보면 유량이 느릴수록 COD_{Cr}의 제거가 잘되는 것으로 나타나고 있다. Fig. 3을 보면 75 mL/min 유량일 때는 다른 유량 조건에 비해서 일정한 감소 곡선을 보이고 있다. 450 mL/min 유량일 때는 초기 10분 반응에서 제거가 많이 일어나는 것을 알 수 있고, 150 mL/min 유량일 때는 60분까지 빠른 제거가 일어나지만 60분 이후에는 급속도로 제거 속도가 느려지는 것을 알 수 있었다.

원수의 T-N 농도는 161 mg/L이었고, 각 유량 조건에 대한 전해처리 후 T-N 농도의 변화를 보면 유량이 450 mL/min일 때 53%의 제거율이 되기까지는 10분 전해반응만으로도 가능하지만 그 후 60분과 180분 전해처리 반응 시 10분 반응으로 달성한 제거율에서 크게 증가되지 않음을 보여주고 있다. 150 mL/min의 유량에서는 30분 전해처리 반응 후 제거율이 53%로 450 mL/min 유량으로 10분 전해처리 시 제거율과 비슷하게 나타나고 있고, 그 이후 180분 전해처리 반응 후 제거율은 59.8%의 수준으로 450 mL/min 유량보다 3% 제거율이 높은 것으로 나타나고 있다. 75 mL/min 유량은 전해처리시간 60분에서 55%의 제거율이 나타났으며, 최종 180분 전해처리 후 제거효율은 60%로 나타났다. 이에 따라 최초 50% 제거율을 나타내기까지는 450 mL/min 유량조건에서 가장 빨랐으며, 최종 180분 전해처리 후 제거율은 150 mL/min 유량조건과 450 mL/min 유량 조건에서 60%



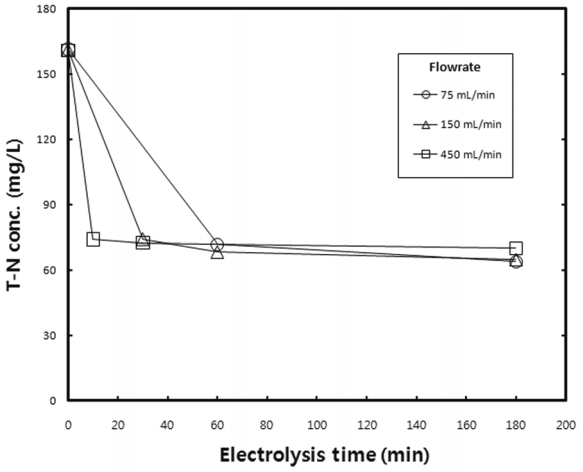


Fig. 3. Variation of COD_{Cr} and T-N concentration with flowrate.

수준으로 비슷하게 나타났다. 모든 유량 조건에서 최초 측정한 T-N 제거율이 비슷하게 나타나고 그 이후 전해처리 시간의 증가에도 T-N의 제거율 증가가 거의 없는 것으로 보아 유량 조건은 T-N 제거율에 영향을 크게 미치지 못하는 것으로 판단된다.

3.3. 전류밀도의 영향

전류밀도에 따른 COD_{Cr}과 T-N의 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 유량은 150 mL/min로 유지하였고, 전류밀도는 각각 2.5 A/dm^2, 7.5 A/dm^2, 10 A/dm^2 이었다. 전해처리 전 원수의 COD_{Cr} 농도는 582.5 mg/L와 479.4 mg/L이었다. 전류밀도 10 A/dm^2 조건에서 180분 전해처리 후 COD_{Cr} 제거율은 76.9%로 나타났고 가장 높은 제거율을 보였다. 그리고 180분 처리시간에서 전류밀도 7.5 A/dm^{2}에서 60.6%의 제거율을 보였으며, 2.5 A/dm^{2}에서 59.7%의 제거율을 나타내었다. 2.5 A/dm^2 조건과 10 A/dm^2 조건을 비교하였을 때 17.2%의 제거율의 차이를 나타내었다. 10 A/dm^2 조건 전해처리는 다른 실험 내용과 다르게 전해처리 시간 30분까지는 COD_{Cr} 제거가 잘 일어나지 않았으며, 그 이후 전해처리 60분까지 활발하게 COD_{Cr} 제거 반응이 일어나는 것으로 나타났다.

전해처리 전 원수의 T-N 농도는 125 mg/L와 193 mg/L로 분석되었다. 전류밀도 조건 변화에 따른 T-N 제거에서는 2.5 A/dm^{2}와 7.5 A/dm^{2}에서는 180분 전해처리 후 66%의 제거율로 비슷한 수준으로 나타났으며, 10 A/dm^2 조건의 전해처리 시 78%의 제거율로 조건 중 가장 높은 제거율을 나타내었다. 전해처리에 의한 T-N의 제거는 초기 30분 동안 활발히 진행되었으며, 30분 이후 전해처리 반응에서는 T-N의 제거반응이 초기 단계보다 느리게 진행되었다. T-N 제거율이 60분 전해처리 시간 동안 조건에 따라 62.4%에서 77%로 나타났다. 그리고 180분 전해처리 시간 동안 조건에 따라 66.3%에서 78.2%의 제거가 나타났다. 60분 동안 전해처리를 통한 T-N 농도의 감소량과 큰 차이가 나지 않는 것을 알 수 있었으며, T-N의 제거는 전류밀도의 조절을 통해서 더 높은 제거율을 기대 할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.4. pH의 영향

pH에 대하여 5, 7, 9로 변화를 주어 COD_{Cr}과 T-N의 농도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 유량은 150 mL/min로 하였으

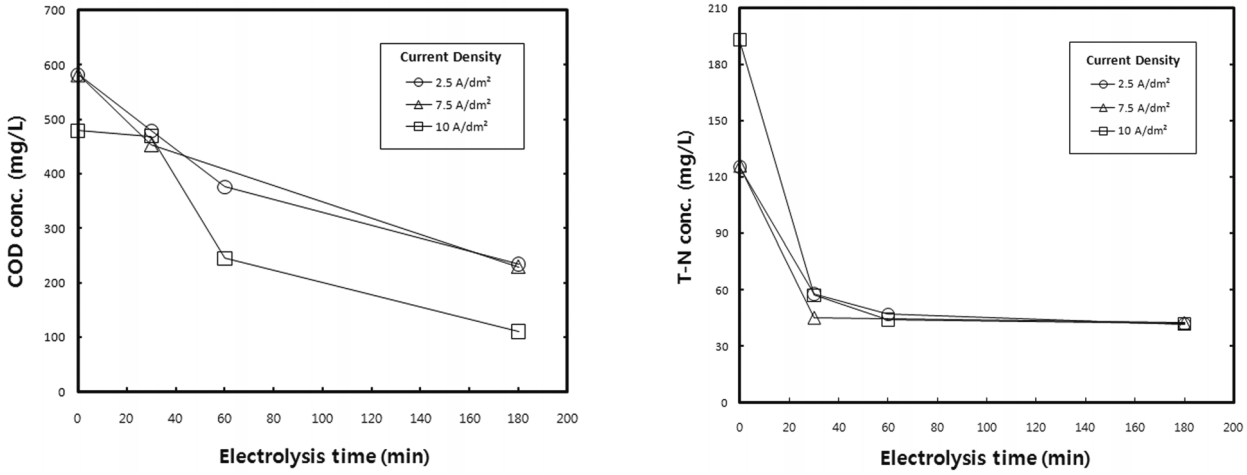


Fig. 4. Variation of COD_{Cr} and T-N concentration with current density.

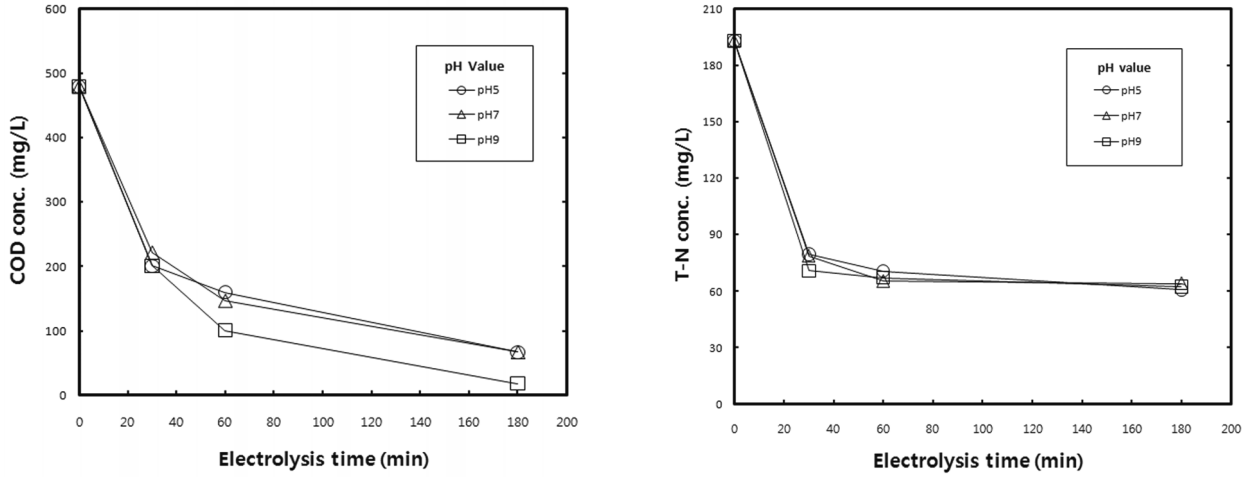


Fig. 5. Variation of COD_{Cr} and T-N concentration with pH value.

며, 전류밀도는 7.5 A/dm^{2}를 일정하게 유지하며 실험을 실시하였다. 전해처리 전 원수의 COD_{Cr} 농도는 479.4 mg/L이었으며, pH 변화 조건 중 pH 9에서의 전해처리 COD_{Cr} 제거율이 가장 높게 나타났다. 초기 30분 전해처리 후 제거율을 비교하면 pH 5와 pH 9 조건에서 pH 7 조건에서의 COD_{Cr} 제거율인 53.8% 보다 약간 높은 58.1%의 제거율을 나타내었으나, 최종 180분 전해처리 후 pH 5와 pH 7 조건에서 COD_{Cr} 농도가 67.0 mg/L 나타났으며, 제거율은 86.0%로 같은 값으로 나타났다. pH 9에서는 180분 전해처리 후 COD_{Cr} 농도가 18.0 mg/L이었으며, 제거율은 96.2%로 대부분의 COD_{Cr}이 제거되는 것을 알 수 있었다.

선행연구 내용에 따르면 염화이온이 존재하는 폐수는 전해처리를 통하여 유리염소가 생성되며, 이 유리염소는 pH에 따라 염소, 차아염소산, 차아염소산이온으로 존재하게 된다. pH 7.5를 기준으로 하여 pH 7.5보다 낮아지면 차아염소산이온보다 산화력이 더 높은 차아염소산이 더 많이 존재하게 되며, pH가 7.5보다 높아지면 차아염소산보다 산화력이 낮은 차아염소산이온의 존재비율이 높아지게 된다. 이런 연구 내용에 따라 일반적으로 pH가 낮은 조건에서 COD_{Cr}의 제거가 더 발생 할 것으로 예상하였으나, 본 연구에서는 pH 9 조건에서 더 많은 COD_{Cr}의 제거가 발생하는 것으로 나타났다. 그러나 Iniesta 등[16]은 알칼리 조건에서 페놀의 전기화학적 분해를 위한 염소이온의 영향을 조사한 연구에서 유입수의 pH가 각각 알칼리성인 pH 12.0과 산성인 pH 0.3일 때 COD의 제거율을 살펴보았는데 그 결과 알칼리성 조건인 pH 12.0에서 COD의 제거율은 더 높게 나타나는 것으로 보고하였으며, Fenyun 등[17]은 염료폐수의 전기화학적 처리에서 초기 pH 3, 5, 7, 9, 11에 대한 영향을 조사한 결과 pH 3과 5보다 pH 7 이상의 영역에서 COD의 제거율이 높은 것으로 보고하였다. 이것은 전기화학적 산화 공정에서 여러 가지의 반응이 복합적으로 일어남에 따라서 나타나는 현상으로 판단되는데 특히, pH 조건과 염소이온 농도의 상관관계에 대한 영향과 유입수의 최적 pH 조건 선정 등에 관한 추가적인 연구가 더 필요한 부분으로 사료된다.

원수의 T-N 농도는 193 mg/L로 측정되었다. 각 조건에서의 전해처리 반응을 통한 T-N의 제거율은 비슷한 수준으로 나타났다. 30분 전해처리반응 때에 pH 9에서의 제거율이 pH 5와 pH 7에서 보다 더 높게 나타났지만, 180분 전해처리 반응 후 제거율을 비교해보면 pH 5, pH 7, pH 9 제거효율이 각각 68.5%, 66.7%, 67.6%로 비슷한 수준으로 나타남을 알 수 있었다. 전체적으로 pH 변화에 따른 T-N의 제거반응은 30분 전해처리반응까지 활발하게 제거가 일어났으며, 그 이후에는 서서히 일어나는 것으로 나타났다. 분석 자료로 보았을 때 전해처리 시간을 더 증가시킨다면 pH 5, pH 9 조건에서는 지속적인 제거가 있을 것으로 판단되나 pH 7 조건에서는 60분에서 180분까지 거의 제거가 일어나지 않았고 전해처리 시간을 늘려도 큰 효과는 없을 것으로 판단된다.

3.5. 염소이온 농도의 영향

염소이온 농도의 변화에 따른 COD_{Cr}과 T-N의 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 유량조건은 150 mL/min이었으며, 전류밀도는 7.5 A/dm^{2}를 일정하게 유지하며 실험을 실시하였다. 염소이온 농도 수준을 6,036 mgCl$^-$/L, 4,942 mgCl$^-$/L, 252 mgCl$^-$/L로 하여 실험을 하였으며, 염소이온의 농도 수준을 맞추기 위하여 NaCl의 추가 투입 및 희석을 실시하였다. 원수의 COD_{Cr} 농도는 474.0 mg/L와 23.2 mg/L로 각각 측정되었다. 원수 안의 염소이온의 농도가 높아 저농도의 염소이온 수준인 252 mg/L의 농도를 맞추기 위하여 원수의 희석을 통하여 농도 수준을 조절하여 실험을 하였으나 전해처리 30분 만에 모든 COD_{Cr}이 제거되는 것으로 나타났다. 그래서 염소이온의 농도가 4,942 mgCl$^-$/L의 폐수와 1,813.7 mgNaCl/L를 추가 투입하여 염소이온의 농도가 6,036 mgCl$^-$/L가 된 두 종류의 폐수에 대하여 비교를 하는 실험을 수행하였다. 본 연구의 180분 전해처리에서 염소이온의 농도가 6,036 mgCl$^-$/L일 때 COD_{Cr}의 제거율은 77.5%이었고, 염소이온의 농도가 4,942 mgCl$^-$/L일 때 COD_{Cr}의 제거율은 71.4%로 나타났는데 이는 추가적으로 NaCl을 투입하

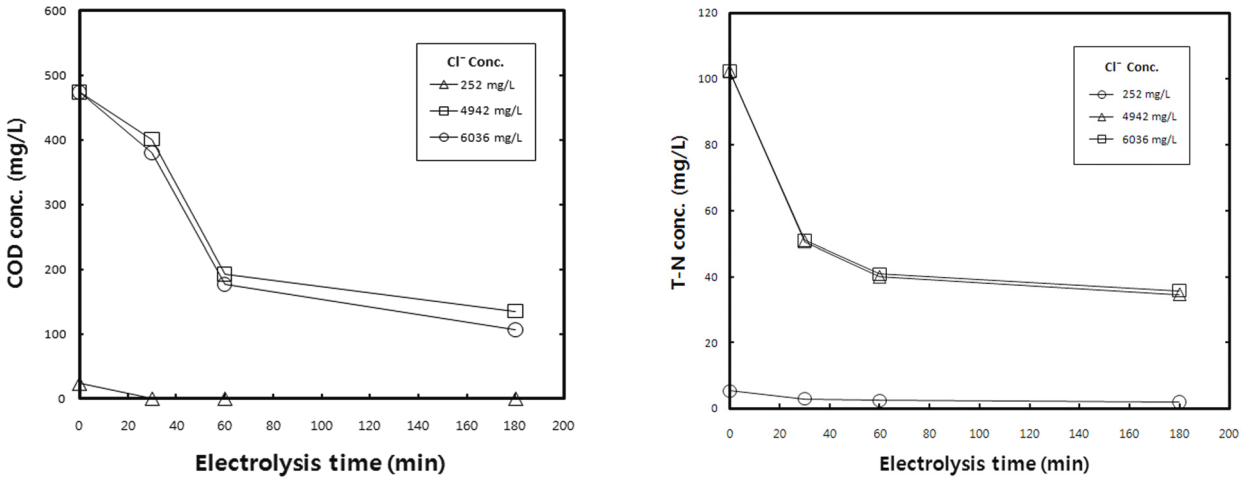


Fig. 6. Variation of COD_{Cr} and T-N concentration with chloride ion concentration.

여 염소이온의 농도를 6,036 mgCl⁻/L로 높여서 전해처리를 하더라도 COD_{Cr}의 농도 감소량은 조금 높게 나타났지만 유의한 차이는 나지 않는 것으로 평가되었다.

Fig. 6을 전체적으로 보면 4,942 mgCl⁻/L 수준의 염소이온 농도 폐수와 NaCl을 추가로 투입하여 6,036 mgCl⁻/L 수준의 염소이온 농도를 가지고 있는 폐수의 COD_{Cr} 농도 감소량은 염소이온 농도가 높은 조건에서 COD_{Cr}의 농도 감소가 전체적으로 높은 것으로 나타났다. 그리고 두 농도 조건에서 공통적으로 전해처리 시간 60분일 때까지는 빠른 COD_{Cr}의 제거가 일어나지만 60분에서 180분 사이에는 제거 속도가 느려졌다.

원수의 T-N 농도는 102.3 mg/L와 5.36 mg/L로 측정되었다. 원수 내의 염소이온의 농도가 높아 저농도의 염소이온 농도 수준을 250 mg/L의 농도를 맞추기 위하여 원수의 희석을 통해서 농도를 맞췄으나, 희석한 원수의 T-N이 감소함에 따라 제거량으로는 비교가 불가능하여 제거율을 통하여 비교를 하였다. 폐수 내의 염소이온의 농도가 4,942 mgCl⁻/L인 것과 1,813.7 mgNaCl/L을 추가 투입하여 폐수 내의 염소이온의 농도 수준을 6,036 mgCl⁻/L로 만든 것 그리고 염소이온의 농도가 252 mgCl⁻/L인 3종류의 폐수에 대한 T-N의 감소효과를 비교하였다. 그 결과 최종 180분 체류시간의 전해처리 시 제거율은 염소이온의 농도가 6,036 mg/L일 때 T-N의 제거율은 66.2%, 농도는 34.6 mg/L이었고, 염소이온의 농도가 4,942 mg/L일 때 T-N의 제거율은 65.0%, 농도는 36.0 mg/L이었으며, 염소이온의 농도가 252 mg/L일 때 T-N의 제거율은 62.9%, 농도는 2.0 mg/L로 나타났다.

이 결과를 보면 추가적으로 NaCl을 투여하여 염소이온의 농도를 6,036 mg/L로 높여서 전해처리 한 폐수와 원수 그대로 사용한 폐수에서의 T-N 처리율은 각각 66.2%와 65.0%로 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 염소이온 농도의 증가는 T-N의 제거에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다. 그리고 20배 희석한 시료의 초기 T-N 농도 값이 낮아짐에 따라 20배 희석한 시료의 COD_{Cr} 농도와 같이 대부분이 제거가 일어날 것이라는 예상되었으나 희석하지 않은 조건의 폐수와 비슷한 처리율인 62.9%가 나타남을 알 수 있었다. 염소이온의 농도가 252 mg/L일 때 3.36 mg/L의 T-N 제거가 가능함을 알 수 있었다. 전해처리를 통한 T-N의 제거에 있어서 전해처리 시간 30분까지는 많은 량의 제거가 일어나고, 그 이후에는 점점 제거량이 감소하지만 꾸준한 제거가 일어남을 알 수 있었다.

염소이온의 농도 변화에 따른 염소산이온의 농도 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 염소이온의 농도는 각각 6,036 mg/L, 4,942 mg/L, 그리고 252 mg/L이었다. 이에 따른 염소산이온의 농도는 전해처리 시간 180분일 때 각각 519.6 mg/L, 382.4 mg/L, 그리고 7.9 mg/L로 측정되었다. 사용된 시료 내에 존재하지 않던 염소산이온은 전해처리 반응 시간이 증가할수록 측정 농도가 높아지는 것을 알 수 있었고, 염소이온 농도가 높을수록 염소산이온의 농도가 높게 나타났다. 염소이온 농도의 변화가 염소산이온의 발생에 영향을 주는

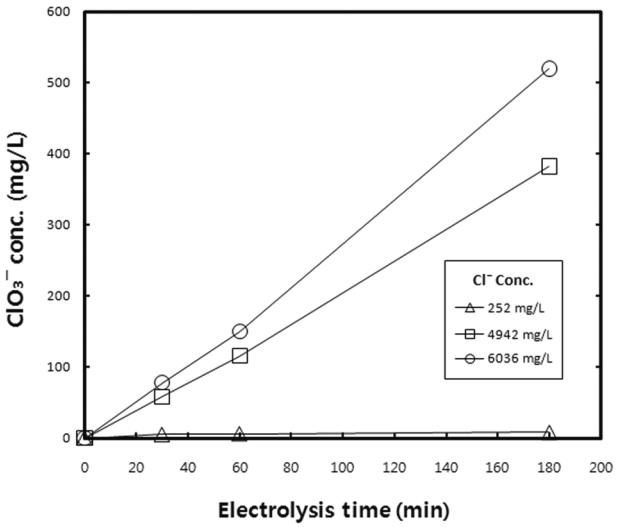


Fig. 7. Variation of chlorate concentration with chloride ion concentration.

것을 알 수 있었고, 본 실험의 COD_{Cr} 및 T-N의 제거에 염소산이온의 농도가 영향을 미치는 것으로 예측되었다. Bergmann 등[18]과 Fukatsu 등[19]은 폐수 중에 포함되어 있는 염소이온은 ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- 등으로 염소화되어 오염물질의 제거에 긍정적인 영향을 미친다고 보고하고 있는데, 본 연구의 실험 대상 시료인 안료폐수에는 염소이온이 높은 농도로 함유되어 있어 전해처리를 하기에는 유용할 것으로 판단되었다.

3.6. Bench scale 재순환 방식에 의한 전해처리 특성 평가

재순환방식을 이용한 튜브형 전해모듈시스템을 난분해성 산업폐수인 안료폐수 중에 포함되어 있는 유기물질과 T-N 그리고 색도의 제거를 위하여 적용한 실험결과를 Table 2에 나타내었다. 유입수조에서 유량조정조로 유입되는 유량을 7 L/hr로 하고 튜브형 전해모듈에 공급하는 전력량을 4,500 C/dm²으로 하였을 경우 COD_{Mn}은 89.6%, COD_{Cr}은 67.8%, T-N은 96.8% 그리고 색도는 74.2%가 제거되었다.

본 연구의 실험에서는 유기물질의 제거보다 총질소의 제거가 더 우세한 것으로 분석되었으며, 총질소 제거의 경우 유입수조에서 유량조정조로 유입되는 유량을 14 L/hr로 하

Table 2. Results of pollutant removal and energy consumption according to electric charge

Electric charge (C/dm²)	Items	COD_{Mn} (mg/L)	COD_{Cr} (mg/L)	T-N (mg/L)	Color (ADMI)	Energy consumption (kWh/m³)
2,250	Influent	191.3	813.5	41.0	858.0	2.49
	Effluent	101.3	438.0	4.5	188.5	
	Removal rate (%)	47.0	46.2	89.0	78.0	
4,500	Influent	181.3	616.5	31.5	788.5	5.18
	Effluent	18.8	229.5	1.0	203.5	
	Removal rate (%)	89.6	67.8	96.8	74.2	

고 튜브형 전해모듈에 공급하는 전력량을 2,250 C/dm^{2}로 하더라도 89.0%가 제거되는 결과를 얻을 수 있었다. 재순환방식을 이용한 튜브형 전해모듈시스템을 운전하는데 필요한 에너지 소모량은 전력량이 2,250 C/dm^{2}일 경우 2.49 kWh/m^3, 전력량이 4,500 C/dm^{2}일 경우 5.18 kWh/m^{3}가 소요되는 것으로 각각 조사되었다.

Marco 등[20]은 전기화학적 산화를 이용하여 산성염료 폐수 중에 포함되어 있는 색도와 COD를 제거하기 위한 실험에서 고유량의 재순환방식을 사용하였을 경우 오염물질의 제거효율은 높아졌다고 보고하였는데, 본 연구에서도 난분해성 안료폐수를 처리함에 있어서 재순환방식의 튜브형 전해모듈시스템을 이용할 경우 상용화는 가능할 것으로 사료되었다.

4. 결 론

재순환방식을 이용한 튜브형 전해모듈시스템을 이용하여 산업폐수인 안료폐수 중 유기물질과 질소를 처리함으로써 재순환방식의 효과를 파악하고 전해처리 운전조건의 특성을 평가하며, 그리고 Bench scale 전해모듈시스템을 현장에서 직접 운전하는 연구를 수행함으로써 적용 가능성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1) 튜브형 전해모듈 내부로 재순환을 할 경우 COD_{Cr}과 T-N의 제거율이 재순환을 시키지 않았을 경우보다 약 4.0~6.9% 정도 높아지는 것을 확인함으로써 재순환 방식에 의한 전해처리는 효과가 있는 것으로 판단되었다.

2) 본 연구의 재순환 방식에 의한 튜브형 전해모듈시스템의 설계특성을 평가하기 위한 실험에서 COD_{Cr} 제거의 경우 유량이 느릴수록 그리고 전류밀도가 높을수록 잘되었다. T-N 제거의 경우에는 유량과 전류밀도의 변화에 크게 민감하지 않았으며 오히려 체류시간 10~30분 정도 만에 제거가 많이 일어나는 것으로 관찰되었다.

3) pH 조건에서 COD_{Cr}의 제거효과는 체류시간이 60분 이상인 경우 pH가 9일 때 가장 우수하였으며, T-N의 제거효과는 pH 5, 7, 9 조건에서 비슷한 수준으로 나타났다. 폐수 내에 있는 염소이온의 농도에 따른 COD_{Cr}의 제거효과에 있어서 염소이온의 농도가 높았을 때 체류시간 60분 이상에서 다소 높게 나타났으나, T-N의 제거효과에서는 큰 차이가 없이 비슷한 것으로 나타났다.

4) 전해처리 시간 180분에서, 염소이온의 농도가 6,036 mg/L와 4,942 mg/L일 때 염소산이온의 농도는 각각 519.6 mg/L와 382.4 mg/L로 측정되었다. 폐수 내에 포함되어 있는 염소이온이 전해처리 반응시간이 증가할수록 폐수 내에 존재하지 않았던 염소산이온으로 점점 변화는 것을 확인하였으며, 이는 폐수 내에 포함되어 있는 오염물질의 제거에 염소산이온의 농도가 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

5) 재순환방식의 튜브형 전해모듈시스템을 이용하여 안료폐수를 처리함으로써 전기화학적 산화처리장치의 실용화 가능성 평가를 수행한 결과, 튜브형 전해모듈에 공급하는 전력량이 4,500 C/dm^{2}일 경우 COD_{Mn}은 89.6%, COD_{Cr}은 67.8%, T-N은 96.8% 그리고 색도는 74.2%가 제거되었다. 또한 이의 제거에 필요한 에너지 소모량은 5.18 kWh/m^{3}인 것으로 조사되었다. 이는 난분해성 산업폐수를 처리하기 위한 장치로서 재순환방식의 튜브형 전해모듈시스템은 상용화에 유용한 것으로 평가할 수 있었다.

KSEE

References

1. Yao, P., Chen, X., Wu, H. and Wang, D., "Active Ti/SnO_2 anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition," *Surf. & Coat. Technol.*, **202**(16), 3580~3855 (2008).
2. Goyal, R. N., Gupta, V. K. and Chatterjee, S., "Electrochemical oxidation of 2',3'-dideoxyadenosine at pyrolytic graphite electrode," *Electrochim. Acta*, **53**(16), 5354~5360 (2008).
3. Moran, E., Cattaneo, C., Mishiman H., Lopez de Mishima, B. A., Silvetti, S. P., Rodriguez J. L. and Pastor, E., "Ammonia oxidation on electro deposited Py-Ir alloys," *J. Solid State Electrochem.*, **12**, 583~589(2008).
4. Yu, J. and Kupferle, M. J., "Two-stage sequential electrochemical treatment of nitrate brine wastes," *Water Air Soil Pollut.*, **8**(3-4), 379~385(2008).
5. Tran, N., Drogui, P., Blais, J. F. and Mercier, G., "Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment," *Sep. Purifi. Technol.*, **95**, 16~25(2012).
6. Emamjomeh, M. and Sivakumar, M., "Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor," *J. Environ. Manage.*, **90**(2), 1204~1212(2009).
7. Aji, B. A., Yavuz, Y. and Koparal, A. S., "Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes," *Sep. Purifi. Technol.*, **86**, 248~254(2012).
8. Brillas, E., Calpe, J. C. and Casado, J., "Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes," *Water Res.*, **34**(8), 2253~2262(2000).
9. Dziewinski, J., Marczak, S., Nuttall, E. and Smith, W., "Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes," *Mat. Res. Soc. Sypm. Proc.*, **412**, 509~516(1996).
10. Chiang, L. C., Chang, J. E. and Wen, T. C., "Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate," *Water Res.*, **29**(2), 671~678(1995).
11. Goodridge, F. and Scott, K., Electrochemical Process Engineering - A Guide to the Design of Electrolytic Plant, Plenum press(1995).
12. Chen, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment," *Sep. Purifi. Technol.*, **38**, 11~41(2004).
13. Jeong, J. S. and Lee, J. B., "Removal of organic matters from pigment wastewater by electrochemical oxidation," *J. Korean*

Soc. Environ. Eng., **24**(9), 1641~1650(2002).
14. Lee, J. B. and Jeong, J. S., "Electrochemical oxidation of industrial wastewater with the tube type electrolysis module system," in proceedings of the 6th international conference on sustainable water environment, University of Delaware, USA, p. 31(2010).
15. Korbahti, B. K. and Tanyolac, A., "Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor," *Water Res.*, **37**, 1505~1514(2003).
16. Iniesta, J., Gonzalez-garcia, J., Exposito, E., Montiel, V. and Aldaz, A., "Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO_2 anodes," *Water Res.*, **35**(14), 3291~3300(2001).
17. Fenyun, Y., Shnixia, C. and Chan'e, Y., "Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater," *J. Hazard. Mater.*, **157**, 79~87(2008).
18. Bergmann, H. and Koparal, S., "The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection," *Electrochem. Acta*, **50**, 5218~5228(2005).
19. Fukatsu, K. and Kokot, S., "Degradation of poly (ethylene oxide) by electro-generated active species in aqueous halide medium," *Polym. Degrad. Stability*, **72**, 353~359(2001).
20. Marco, P. and Giacomo, C., "Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 83~88(2008).