

전극 간격에 따른 전기화학적 처리를 통한 폐수처리에 관한 연구

송주영[†]

창원대학교 토목환경화학융합공학부
(2019년 5월 13일 접수: 2019년 6월 24일 수정: 2019년 6월 25일 채택)

A Study on Wastewater Treatment by Electrochemical Treatment with Various Electrode Interval

Ju Yeong Song[†]

*Division of Civil, Environmental and Chemical Engineering, Changwon Nat. Univ.
20 Changwondaehak-ro Uichang-gu, Changwon, Gyeongnam, 51140,
Republic of Korea*

(Received May 13, 2019; Revised June 24, 2019; Accepted June 25, 2019)

요약 : 전기화학적 처리를 통해 합성폐수 내의 질산성 질소, 인을 제거하는 새로운 폐수처리 공정 시스템 개발을 위한 연구를 수행하였다. 전류밀도에 따른 제거율은 전류밀도가 높아질수록 질산성 질소의 높은 제거효율을 얻었고, 전극 스위칭시간에 따른 NO_3^- 제거율은 스위칭 간격이 1 min일 때 높은 질산성 질소 제거효율을 얻었다. 전류밀도에 따른 총인 제거율은 전류밀도와 간격의 변화에 크게 영향을 받지 않으면서 90% 이상 처리되는 것으로 나타났고, 스위칭시간(1 min간격)의 증가에 따른 총인 제거율은 증가한 것으로 나타났다. 반면 COD의 경우는 전기화학적 처리를 통해서 처리되지 않는 것으로 나타났으며 오히려 전극이 용출되면서 증가하는 결과를 얻었다. 또한, 전극의 소모율은 스위칭 간격이 짧을수록 적은 것으로 나타났다. 최종적으로 전기화학적 처리(전류밀도 50 mA/cm², 스위칭 간격 1 min, 유량 540 mL/min)를 통해 질소 98.1%, 인 90% 이상의 제거 효율을 얻을 수 있었다.

주제어 : 질산성질소, 총인, 전기화학적처리, 스위칭시간, 전류밀도

Abstract : A new wastewater treatment system was developed to remove nitrate nitrogen and phosphorus in synthetic wastewater through electrochemical treatment. Higher removal efficiencies of nitrate nitrogen were obtained as the current density increased. Higher nitrate removal efficiencies were obtained when the switching interval was 1 min. The total phosphorus removal rate according to the current density was found to be over 90% without being greatly affected by the change in current density and interval, and the total removal rate increased with increasing switching time (1 min interval). On the other hand, COD was not treated by electrochemical

[†]Corresponding author
(E-mail: jusong@changwon.ac.kr)

treatment, but rather increased as the electrode eluted. Also, the consumption rate of the electrode was smaller as the switching interval was shorter. Finally, removal efficiencies of 98.1% of nitrate and 90% of phosphorus were obtained through electrochemical treatment (current density 50 mA/cm², switching interval 1 min, flow rate 540 mL/min).

Keywords : nitrate nitrogen, phosphorus, electrochemical treatment, switching interval, current density

1. 서론

강이나 바다 등 수중생태계에 유입되는 생활하수나 산업폐수, 가축의 배설물 등의 유기물질이 유입되어 물속의 수중질소와 인과 같은 영양물질이 많아진다.[1,2] 영양물질이 늘어나면 조류의 급격한 증식으로 인하여 해수의 색이 변화되어 녹색이나 갈색으로 변하게 되는데, 이를 녹조, 적조 현상이라 한다. 호소의 표면에 녹조가 덮히면 수중으로 햇빛이 차단되고 용존산소가 추가로 유입되지 않으면서 물의 용존산소량이 줄어들게 된다. 그 결과 물고기와 수중생물이 사멸되며, 그 수역의 생태계가 파괴되어 수계의 이용가치가 감소하게 된다.[3] 또한 인은 질소와는 다르게 대기로부터는 생물체가 이용할 수 있는 인의 공급원이 없기 때문에 조류발생에 있어서 가장 큰 영향 인자가 된다.[4, 5] 수중 질소는 일반적으로 암모니아성 질소, 유기성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소로 나누어진다. 수돗물이나 지하수 등의 음용수에 질산성 질소가 높은 농도로 존재할 경우 유아에 청색증(Methemoglobinemia)을 유발시킬 수 있으며 특히 유아와 산모에 위해를 끼쳐 공공의 건강에 직접적으로 영향을 미친다. 따라서 수중질소와 인 등의 영양물질들을 적절히 처리하는 것은 중요한 과제로 대두되고 있다. [6] 그래서 World Health Organization에서는 음용수 기준으로 질산성 질소의 경우 10 mg/L로 규제하고 있다.[7]

그리하여 수중의 질산성 질소를 제거 또는 감소시키기 위해서 많은 방법들이 개발되어 왔다. 질산성 질소 제거 방법으로는 크게 물리 화학적 질소제거기술과 생물학적 질소제거기술이 있다.[8-10] 생물학적 방법은 인을 완벽하게 제거하고 조류의 생성을 방지하려면 막대한 경제적 부담은 물론 처리시간도 상당기간 소요되는 단점이 있다. 이중 역삼투법은 제거 효율은 높으나

고농도의 TDS (total dissolved solids) 처리 및 부식 방지를 위한 처리가 필요하고 공정비용이 높다. 흡착방법은 pH와 온도에 민감하고, 생물학적 방법은 공정의 안정성과 신뢰성이 크지만 처리시간이 길어 넓은 시설부지가 요구되고 온도에 민감하다는 단점이 있다. 또한 화학적 방법은 2차 오염의 위험성이 있다는 문제점이 있다.[11-13].

따라서 폐수 중의 COD, 질산성 질소, 인을 동시 처리하는 전기화학적 처리를 통한 새로운 폐수처리 공정 시스템을 개발하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험 재료 및 장치

실험에 사용된 폐수는 실험실에서 합성폐수를 제조하여 사용하였다. 필요한 질산성 질소의 농도는 KNO₃ (Potassium nitrate, 99%, Daejung)을 사용하여 80 mg NO₃⁻ N/L로 설정하였으며, 인산이온의 농도는 KH₂PO₄ (Potassium phosphate monobasic, 99%, Daejung)을 사용하여 10 mg PO₄ P/L로 설정하였고 COD의 농도는 C₆H₁₂O₆ (Dextrose anhydrous, 98%, Daejung)를 사용하여 100 mg/L로 설정하였다.[14] pH조절은 Ca(OH)₂ 를 사용하였다. 이 공정은 COD, 인산이온 처리 공정시스템에서 아연 전극판을 이용한 전기화학처리 단계를 추가한 공정시스템이다. 실험에 사용된 전기화학 처리 반응기는 Fig. 1처럼 실험실에서 자체 제작하였다. PVC재질이며, 규격은 24×15×13 cm³이다. 폐수를 순환하는데 사용된 펌프는 Longer Pump사의 WT600-1F 제품이고, 튜브 또한 Longer Pump사의 실리콘 튜브 (ID 7 mm, OD 10 mm)를 사용하였다. Power supply는 DDP사의 DDP Powertronics (Model DDP 100200, 200 A, 100 V)를 사용하였다. 실

험에 사용한 아연 전극판은 규격은 15cm × 10cm, 두께는 3 mm이다. 양극 아연판은 전극판의 가운데 부분에 직경 2 cm의 원 넓이만큼 뚫린 모양이고, 음극 아연판은 전극판의 네 모서리 부분에 직경 1 cm의 원 넓이 만큼 4개의 원이 뚫린 모양이다. 이때 두 전극판에 뚫려있는 원의 넓이는 동일하다. 이는 유체가 양극 아연 전극판의 뚫린 원에서 흘러나가 음극 아연 전극판에서 전체적으로 반응이 일어날 수 있도록 음극 아연 전극판의 모서리 부분에 있는 네 개의 원으로 유출되는 방식이며, 이는 폐수의 물질전달 저항을 최소화하기 위함이다. 합성폐수 전체 부피는 반응기와 저수조의 폐수를 합하여 약 9 L 정도이고 pump의 유량은 540 mL/min로 하였다. 조작 시간은 채류시간 16분을 감안하여 20분 동안 처리하였다.

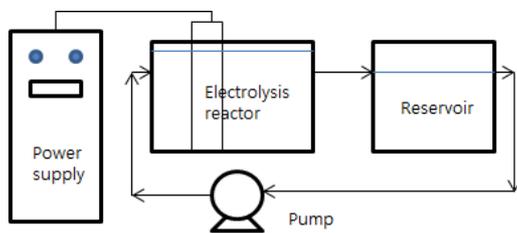
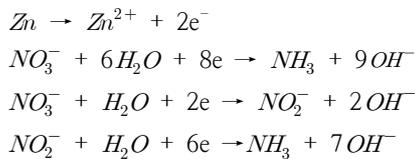


Fig 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2. 반응 메커니즘

질산성 질소의 경우 pH 8.5 부근에서 전기화학적으로 직접암모니아로 환원되거나 아질산을 거쳐 암모니아로 환원된다.[16]



2.3 분석

합성폐수의 원액과 처리한 시료의 COD, 질산성 질소, 아질산성질소, 암모니아성질소 및 인산이온의 분석은 비색계를 사용하였다. 시료의 측정 에 사용된 분석 장비는 Merck millipore사의 NOVA 30A 제품과 HACH(주)의 DR 900 제품을 사용하였으며, 주로 객관성이 우수한 NOVA

30A 제품으로 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전류밀도에 따른 전극간격별 NO₃⁻ 제거율

Fig. 2는 pH 8.5 용액에서 전류밀도에 따라 전극간격별 질산성질소의 제거율을 측정된 결과이다. 전류밀도와 전극간격이 전기화학적 질산성 질소 처리에 어떠한 영향을 주는지 살펴보기 위해 전류밀도를 20, 30, 40, 50, 60, 70 mA/cm²으로 변화시켰으며, 조작 시간은 각각 20분씩, 전극 간격은 각각 1, 2, 3, 4 cm로 변화시켜 실험하였다. 실험결과 전류밀도가 높아질수록 질산성 질소의 제거효율이 높았으며 전류밀도 60 mA/cm² 이후에는 큰 변화 없이 제거율이 유지되는 경향을 볼 수 있다. 또 전극간격이 넓어짐에 따라 같은 전류밀도에서 질산성질소의 제거율이 높았으며 전극간격 4 cm, 전류밀도 50 mA/cm²에서 제거율이 96.9%로 가장 높은 효율을 보였다. 전극간격이 넓어짐에 따라 저항이 커졌고, 따라서 전류밀도를 맞추기 위해 더 높은 전압을 필요로 했으며 4 cm에서 전류밀도를 60 mA/cm²으로 맞추기 위해서는 100V이상의 전압이 필요하였다.

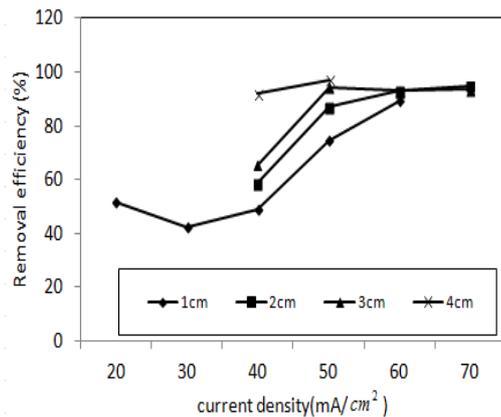


Fig. 2. Nitrate removal efficiency in synthetic wastewater solution. Applied density= 20, 30, 40, 50, 60, 70 mA/cm², eletrolysis time=1h, pH=8.5 at room temperature.

3.2. 전류밀도에 따른 전극간격별 인 제거율

Fig. 3은 전류밀도에 따른 전극간격별 인의 제거율을 나타내었다. 전극간격이 1 cm인 경우 전류밀도가 20 mA/cm²일때 94.5%, 60mA/cm²일 때 94%의 제거율을 보인다. 인의 제거 기작은 금속 착물이나 수산화 착물의 형태로 제거되는 것으로 사료된다.

비교적 낮은 20 mA/cm²에서도 높은 제거율을 보이며 전류밀도 변화에 따른 인의 제거율 변화가 거의 없음을 확인하였다. 또한 전류밀도가 60 mA/cm²인 경우 전극간격 1 cm일 때 93.9%, 2 cm일 때 93.6%의 제거율을 나타내어 전극간격에 따른 변화도 크지 않음을 볼 수 있다. 따라서 1시간 처리하였을 경우 전류밀도와 간격의 변화에 크게 영향을 받지 않고, 전체적으로 90%이상 처리되는 것으로 나타나 인의 제거 방법으로는 electrolysis 방법이 전체적으로 우수한 방법이라는 것을 확인하였다.

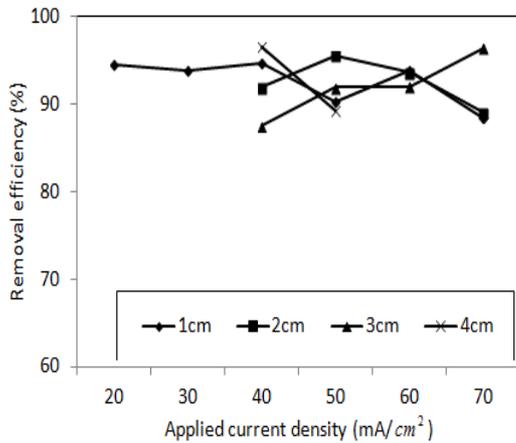


Fig. 3. Phosphorus removal efficiency by applied current density 20, 30, 40, 50, 60, 70 mA/cm², eletrolysis time=1h, pH=8.5 at room temperature.

3.3. 전류밀도에 따른 COD 농도 변화량

전류밀도가 증가함에 따라 아연(Zn)이 양극에서 산화되면서 용출이 일어나 COD가 증가한 것으로 보인다. COD 농도 변화량은 조건에 영향을 거의 받지 않는다. Fig. 4는 전류밀도별 전극간격이 1 cm일 때의 결과이다. 전 구간의 전류밀도에서 COD는 다소간 증가하는 것으로 나타났으며,

추가적으로 COD를 제거하기 위하여 COD 제거 처리공정이 추가되어야 함을 알 수 있다.

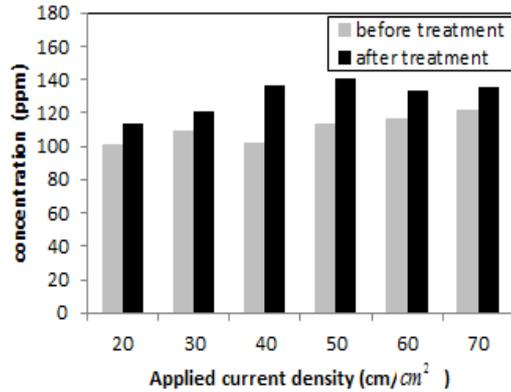


Fig. 4. COD concentration variation by current density, applied density=20, 30, 40, 50, 60, 70 mA/cm², eletrolysis time=1h, pH=8.5 at room temperature.

3.4. 스위칭시간에 따른 전극 간격별 NO₃⁻ 제거율

전류 스위칭 간격에 따라 전극간격별 질산성 질소 제거효율을 Fig. 5에 나타내었다. 전극을 스위칭 시킨 이유는 양극 산화에 의하여 양극이 집중적으로 소실되는 것을 방지하고자 전극 스위칭을 시켰다.

전류밀도는 각 전극간격에서 가장 높은 제거율을 보였던 전류밀도를 선택하였으며 1 cm와 2 cm에서는 60 mA/cm² 3 cm와 4 cm에서는 50 mA/cm²으로 고정하여 실험하였다.

전류 스위칭 간격은 1 min에서 4 min으로 변화시켜 실험하였다. 실험결과 전극간격에 상관없이 스위칭 간격이 1 min일 때가 제거효율이 가장 높았다. 그 중에서도 전극간격이 4 cm, 전류 스위칭간격이 1 min일 때가 효율이 98.1%로 가장 높게 나타났다. 전극간격이 1 cm인 경우 전극 스위칭을 함으로써 질산성질소 제거율이 조금 증가하였으며 다른 경우에는 큰 변화가 없었으나 제거율이 반대로 조금 줄어드는 경향을 보인다. 따라서 전극간격이 1 cm인 경우를 제외하였을 때 스위칭을 하지 않는 것이 질산성질소를 제거하는데 있어 더 효율적이며 전극스위칭을 할 경우 스위칭간격이 짧을수록 효과적으로 나타났다.

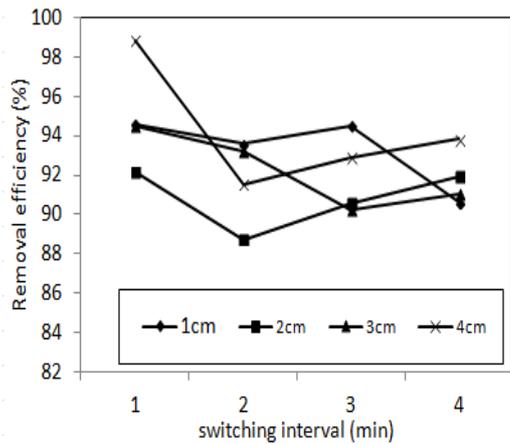


Fig. 5. Nitrate removal efficiency of synthetic wastewater solution by switching time and electrode interval, eletrolysis time=1h, pH=8.5 at room temperature.

3.5. 스위칭 시간에 따른 전극간격별 P제거율

서로 다른 전극 간격에 따른 인의 제거율은 크게 영향을 받지 않았으나, 전극 switching 간격이 1 min이었을 때는 제거율이 약 90%정도 이고 4 min이었을 때는 약 95%로 스위칭시간에 따른 phosphate 제거율은 미세하게 증가한 것으로 보인다. 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

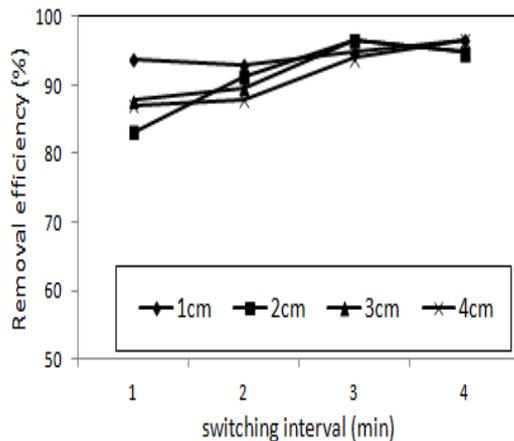


Fig. 6. Phosphorous removal efficiency of Zinc electrode plate in synthetic wastewater solution by switching time eletrolysis time=1h, pH=8.5 at room temperature.

3.6. 스위칭시간에 따른 COD변화량

Fig. 7에서는 전극 스위칭 시간에 따른 COD 변화를 나타내었다. 전극 스위칭 간격을 1 min으로 했을 때, COD가 약 6% 정도 미세하게 증가 하였으며 스위칭을 하지 않았을 때보다 COD변화량이 적지만, 나머지 간격에서는 변화량이 비슷하므로, COD변화량은 스위칭 시간에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

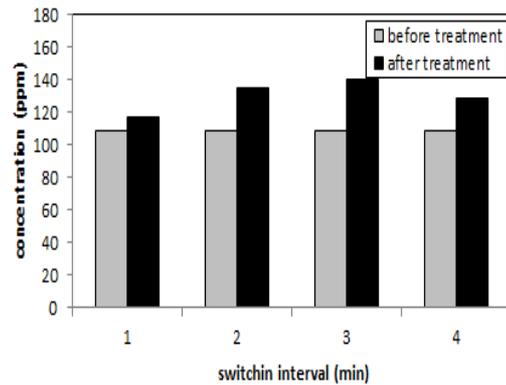


Fig. 7. COD concentration variation by switching time applied density= 50 mA/cm², eletrolysis time=1h, pH=8.5 at room temperature.

3.7. 스위칭시간에 따른 아연판 질량변화량

Fig. 8은 전류밀도를 60 mA/cm², 전극간격을 2 cm로 고정한 후 스위칭 간격에 따른 아연 전극판의 질량변화를 나타낸다.

스위칭 간격은 0, 1, 2, 3, 4 min으로 실험하였다. 스위칭을 하지 않았을 경우 +극이 연결된 전극판의 질량이 10.741 g 줄었고 -극이 연결된 전극판의 질량은 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 반면 스위칭을 통해 전극을 바꿔준 경우 두 전극판의 질량변화가 비슷하였다. 또 스위칭간격이 1 min일때 + - 전극판의 질량이 총 6.037 g감소하였으며 스위칭간격 4 min일때 총 9.082 g감소하였다. 따라서 전극스위칭을 해주었을 때 하지 않은 경우보다 전극판의 질량변화가 현저하게 줄어들었으며, 스위칭간격이 짧을수록 전극판의 질량변화가 적어 더 효율적으로 나타났다.

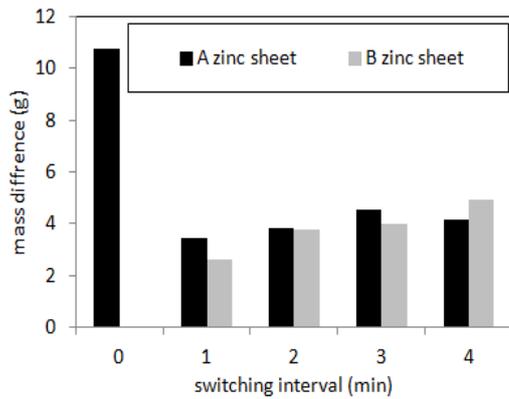


Fig. 8. Zinc electrode plate mass change by switching time at electrode interval of 2 cm, applied density=60 mA/cm², electrolysis time=1h, pH=8.5 at room temperature.

4. 결론

전기화학적 처리를 통해 합성폐수 내의 COD, 질산성 질소, 인을 동시에 제거하는 새로운 폐수 처리 공정 시스템 개발을 위한 연구를 통하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 전류밀도에 따른 NO₃⁻ 제거율은 전류밀도가 높아질수록 질산성 질소의 제거효율이 높았으며, 전류밀도 60 mA/cm² 이후에는 큰 변화 없이 제거율이 유지되는 경향을 볼 수 있다.
2. 전극 간격이 넓어짐에 따라 같은 전류밀도에서 질산성질소의 제거율이 높게 나타났다.
3. 전류밀도에 따른 전극간격별 P제거율은 전류밀도와 간격의 변화에 크게 영향을 받지 않고, 90%이상 처리되는 것으로 나타났다.
4. 전류밀도에 따른 COD농도변화량은 조건에 영향을 거의 받지 않고 전기화학적 처리를 통해서 COD가 제거되지 않았다.
5. 스위칭시간에 따른 전극간격별 NO₃⁻ 제거율은 전극간격에 상관없이 스위칭 간격이

1min일 때가 제거효율이 가장 높았다.

전극간격이 1 cm인 경우를 제외하였을 때는 스위칭을 하지 않는 것이 질산성질소를 제거하는 데 있어 더 효율적이었다.

6. 스위칭 간격(1 min)이 길어질수록 P 제거율은 증가하는 것으로 보인다.
7. 스위칭시간에 따른 COD변화량은 스위칭을 했을 때와 하지 않았을 때의 차이가 거의 없다.
8. 스위칭시간에 따른 아연판 질량변화량은 전극스위칭을 했을 경우 전극판의 질량변화가 적었으며, 스위칭간격이 짧을수록 전극판의 질량변화가 적어 더 효율적이라고 볼 수 있다.
9. 최종적으로 전기화학적 처리(전류밀도 50 mA/cm², 스위칭 간격 1 min, 유량 540 mL/min)를 통해 질소 98%, 인 90%이상의 제거 효율을 얻었다.

감사의 글

이 논문은 2019-2020년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

References

1. W. L. Jhang, Z. X. Tian, N. Jhang, X. O. Li, "Nitrate Pollution of Groundwater in Northern China", *Agr. Ecosyst. Environ.*, vol. 59, pp 223-231, (1996).
2. S. Jung, M. Lee, Y. Lyu, J. Park, "Speed Dependent Emission of Air Pollutants from Gasoline Powdered Cars", *Environ. Technol.*, vol. 32, pp 1173-1181, (2011).
3. J. Y. Im and K. I. Gil, "Applicability Evaluation of Nitritation with Various Wastewater", *Journal of Wetlands Research*, vol. 17 No. 1, pp 11-18, (2015).
4. J. S. Lee and D. S. Kim, "Synthesis of Hydroxyapatite as the Artificial Bone

- Materials from Phosphate Wastewater Simulating Human Body Fluid”, *J. of Koreans Inst. of Resources Recycling*, vol. 13, No. 3, pp 3–11, (2004).
5. M. K. Kang, G. W. Shin, H. S. Park, T. S. Kim, and S. I. Lee, “The Performance of the Lanthanum-Zeolite Composite for the Eutrophication Prevent”, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, vol. 36, No. 3, pp 206–213, (2014).
 6. M. V. Lohar, M. V. Arora, R. Arora, “Nitrates and Associated Health Hazards”, *J. of Bacteriol.* vol 196, pp 1394–1402, (2010).
 7. V. M. Drozd, I. Branovan, N. Shiglik, M. L. Lushchik, T. Y. Platonava, “Effect of Nitrates in Drinking Water on the Prevalance of Thyroid Cancer and other Thyroid Diseases: a literature review and post Chernobyl reearch experience in Belarus”, *Cytol. Genet.*, vol. 50, pp 372–376, (2016).
 8. M. Mohsenipour, S. Shahid, and K. Ebrahimi, “Removal Techniques of Nitrate from Water”, vol. 26, No. 23, pp 7881–7886, (2014).
 9. S. M. Lee and W. H. Yoon, “Characteristics of Nitrate Nitrogen and Phosphate Removals by Alumina Cement”, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, vol. 12, No. 1, pp 35–42, (2012).
 10. G. T. Jeong, S. H. Park, J. H. Park, E. T. Lim, S. H. Bang, and D. H. Park, “Effect of Factors of Nitrification Process in Wastewater Treatment”, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, vol. 24, pp 296–302, (2009).
 11. T. K. Kim, J. H. Kim, and J. Y. Song, “A Study on the Nitrate Removal in Water by Chelating bond of Sodium Alginate”, *Journal of Korean Oil Chemists' Society*, vol. 34, No. 4, pp 795–801, (2016).
 12. J. H. Lee, H. K. Choi, I. S. Han, “Removal of Phosphorus in Lake Water by Using EC in Hybrid System”, *Journal of Keorean Society of Urban Environment*, vol. 9, No. 2, pp 107–114, (2009).
 13. B. S. Nam, Y. H. Lee, and M. H. Cho, “Simultaneous Removal of Nitrogen and Phosphorus by Rotating Biological Activated Carbon Process”, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, vol. 14, No. 5, pp 606–610, (1999).
 14. S. J. Lee, J. H. Kim, and J. Y. Song, “A Study on the Removal of Nitrate Nitrogen by Redox Reaction of Zinc in Acidic Atmosphere”. *Journal of Korean Oil Chemists' Society*, vol. 33, No. 3, pp 441–448, (2016).
 15. T. Kim, J. Y. Song, “A Study on the Reduction of COD, Total Phosphorus and Nitrogen in Wastewater by Electrolysis and HClO Treatments”, *Journal of Korean Oil Chemists' Society*, vol. 34, No. 3, pp 436–442, (2017).
 16. H. Y. Jang, S. K. Hwang, T. H. Kim, J. H. Kim, “Development of physio-chemical nitrogen removal process for high strength industrial waste waters”. Research Report of Novel Environmental Technology, pp 50–250, (2005).