

전기화학적 방법을 이용한 폐수내 유기물과 질소 처리

정도원**** · 조한상*** · 박대원* · 주재백** · 손태원**

*한국과학기술연구원 수질환경연구센터

**홍익대학교 화학공학과

(2001년 6월 12일 접수, 2001년 7월 19일 채택)

Treatment of Nitrogen and Organic Compounds in Wastewater Using Electrochemical Method

Do-Won Chung****, Han-Sang Cho***, Dae-Won Pak*, Jae-Back Ju** and Tae-Won Son**

*Water Environment Research Center, Korea Institute of Science Technology, Seoul 136-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received 12 June 2001; accepted 19 July 2001)

요 약

전기화학적 처리법에 의해 폐수내의 유기물과 질소의 처리에 대한 연구를 수행하였다. 이 방법을 이용하여 빠른 시간내에 유기물을 90% 이상 제거가 가능하였다. 전류밀도가 증가할수록 반응속도 상수의 증가로 처리효율이 증가하였다. 본 실험을 통하여 DSA전극을 이용한 각종 산업현장의 폐수내에 유기화합물과 질소의 처리가 가능함을 확인하였다.

Abstract – This research has been performed to study electrochemical treatment of organic compounds and nitrogen in wastewater. Organic compounds were removed through electrochemical treatment. The removal rate of organic compounds as increased with the increasing current density(A/cm²). Because reaction rate is increased. The results in this study suggested that DSA electrode was capable of removing organic compounds and nitrogen from industrial wastewater.

Key words: Wastewater Treatment, Organic Compounds, DSA, Reaction Order, Electrochemical, Current Density, Industrial Wastewater, Nitrogen

1. 서 론

전기화학적 처리는 처리하고자 하는 물질을 함유한 전해질을 사이에 두고 양극과 음극의 산화-환원 반응을 이용하여 전기화학적 반응을 일으킴으로서 유해 물질을 제거하거나 무해한 성분으로 변화시키는 공정을 말한다.

유기물 처리에 있어서의 전기화학적 방법은 기존의 활성탄 흡착 처리, 열적 또는 화학적 산화 처리 및 생물학적 처리에 비하여 저온 조작, 빠른 반응 속도와 고가 및 유해한 산화제가 필요없다는 장점을 가진다.

이와 같은 유기물 처리에 대한 방법 중 전기화학적 처리 방법은 크게 두 가지로 나누어 이루어 지고 있다. 첫째 양극을 알루미늄이나 철과 같은 용해성 금속으로 사용하여 양극 산화 반응에 의해 유기물을 전해 응집[1]시키는 방법과 둘째 양극을 금속 산화물 피막을 도포시킨 불용성 전극 재료로 사용하여 양극 산화 반응에 의한 직 · 간접적인 유기물의 산화 처리법이다.

그러나 첫 번째의 전해 응집법은 용해성 전극을 사용함으로써 금속 수산화물을 형성, 이의 침전 반응을 통해 유기물을 제거하는 방법으로 갖은 전극의 교체라는 문제점과 슬러지 발생과 같은 2차 오염물의 배출

이라는 문제점을 안고 있다. 이에 반하여 금속 산화물 전극을 사용하는 경우 전해 반응후의 2차 생성물이 발생하지 않아 색도 제거, 유기물 처리 그리고 2차 오염 발생의 최소화 측면에서 여러 가지 잇점을 가지고 있다. 그 밖에도 불용성 산화막 전극을 사용하나, 그 처리 효율을 높이기 위해 염소와 같은 첨가제를 사용하는 경우[2-4]도 있다. 그러나 이 처리법 역시 유독 가스인 염소 가스의 발생이라는 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 연구는 첨가제를 사용하지 않고, 불용성인 금속 산화막 전극을 사용한 전기 화학적 산화 반응을 통하여 폐수 중의 유기물, 중금속, 암모니아, 색도 및 냄새 등을 제거하는 공정의 개발을 목적으로 하였다.

상세하게는 먼저 음극으로는 철, 또는 니켈판을 사용하고 양극으로는 티타늄 판상에 금속 산화물을 피복시킨[5-9] 전극인 DSA(Dimensionally Stable Anode)를 사용하여 양극에서는 유기물의 산화 반응이 일어나 분해되고 제거되고, 음극에서는 중금속의 환원 반응이 일어나 음극 판상에 전착하여 제거되는 공정이다.

본 연구는 이러한 실험을 통하여 폐수의 유기물과 질소 처리에 대한 운전 조건 및 전극의 반응성을 연구하는데 그 목적을 가진다.

2. 이론적 배경

일반적으로 전기화학 처리시, 유기 오염물의 분해는 직접 양극 산화

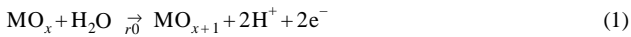
†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hcdw@kist.re.kr

(direct anodic oxidation)반응 및 간접 양극 산화(indirect anodic oxidation) 반응의 두 가지 반응에 의해 일어난다. 직접 양극 산화는 양극 표면에서 오염물이 흡착된 후 양극의 전자 이동 반응에 의해 오염물이 분해되는 기구이며, 간접 산화 반응은 전기 화학 반응에 의한 부산물로 차아염소산(hypochlorite)[10], Fenton 반응물[11] 또는 금속성 산화물 이온(oxidized metallic ion)[12]과 같은 강력한 산화력을 가지는 물질들이 생성되고 이들 생성 산화제에 의해 용액 내에서 오염물의 분해가 진행되는 기구이다.

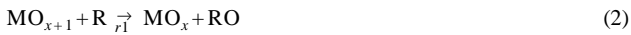
산화막 전극에서의 유기물의 직접적인 산화 과정은 크게 3단계로 나누어 생각할 수 있다. 먼저 식 (1)에 나타난 것과 같은 금속 산화물 전극의 가수 분해 반응에 의한 유기물 산화와 산소 발생에 반응성을 지닌 화학종인 MO_{x+1} 의 생성이다. 그리고 이 화학종의 식 (2)와 (3)에 나타난 것과 같은 반응을 통해 유기물이 산화된다.

양극 산화 반응의 모델링[13][유기물(R), 산화금속 전극(MO_x)]

첫번째 반응: 물의 방전에 의한 활성계(MO_{x+1})의 형성



두번째 반응: 유기물 산화 반응



세번째 반응: 산소 발생 반응



이 유기물의 산화 반응에 의한 최종 발생 물질은 이산화탄소(CO_2)가 된다.

본 실험은 농도에 크게 의존한다고 가정하여 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$J_i = \frac{1}{A} \frac{dm_i}{dt} = - \frac{VdC_b}{Adt} = kC_b \quad (4)$$

$$- \frac{dC_b}{dt} = \frac{A}{V} kC_b \quad (5)$$

$$\int \frac{dC_b}{C_b} = \int - \frac{A}{V} k dt \quad (6)$$

결과값은 농도에 따르므로 부피는 고려하지 않아도 된다. 따라서 일 반적인 표현으로 나타내면 다음과 같다.

$$- \frac{dC_b}{dt} = k \cdot C_b \quad (7)$$

여기서 다시 정리하면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\log\left(\frac{C_t}{C_b}\right) = - \frac{1}{2.303} k \cdot t \quad (8)$$

이 식을 이용하여 각 전류 밀도에서 농도에 따른 반응속도 상수를 구할 수 있다.

질소 처리에 대한 반응은 우선 양극에서 질소를 포함하는 유기 화합물이 물과 반응하여 질산과 아질산으로 산화되고, 이 과정에서 이산화탄소를 방출하게 되며 수소이온을 생성한다. 이때의 수소이온은 음극에서 발생하는 OH과 반응하여 물을 생성하게 된다. 음극에서는 질산이 아질산으로, 그리고 아질산은 암모니아와 질소로 전환된다. 이때의 암모니아는 다시 양극에서 질소로 전화되게 된다. 일반적으로 암모니아는 수용상에서 암모늄으로 존재하게 되는데 이는 산소와 반응하여 아질산으로 전환된다. 따라서 본 연구를 통하여 질소의 생성 반응은 양쪽 반응을 알 수 있고, 또한 질소와 유기물의 동시 처리가 가능함을 알 수 있다.

3. 실험방법 및 장치

3-1. 양극 제조

본 실험에 앞서 전해 산화에 사용되는 양극 재료의 선택에 있어서 다양한 성분의 금속 산화물 전극을 제조하였다. 기존의 응집법에서는 Fe 나 Al plate 등을 사용하였으나 이는 2차 오염물의 발생을 유도하므로 본 연구에서는 새로운 전극을 개발 이용하였다. 우선적으로 안정성, 비용 그리고 환경적 친화성 등을 고려하였다. 본 실험에서는 산화 금속을 지지체에 도포하여 산성에 강하고, 산소 발생이 많은 Fig. 1에 보여지는 것과 같은 DSA(dimensional stable anode)를 제조하여 전극으로 사용하였다. 제조 방법은 먼저 티타늄 지지체를 sand blaster로 연마하고, 10% 옥살산(oxalic acid)에서 30분 가열하여 표면의 티타늄 산화막을 완전히 제거한다. 한편 염산 또는 이소프로필알콜에 여러 가지 성분비의 금속 산화물을 용해하여 산화물 전극 제조에 필요한 용액을 제조한다. 그리고 이들 용액을 티타늄 지지체에 도포하여 120 °C에서 건조시킨 후, 550 °C에서 하소(calcination)시키는 열증착(thermal deposition)과정을 여러번

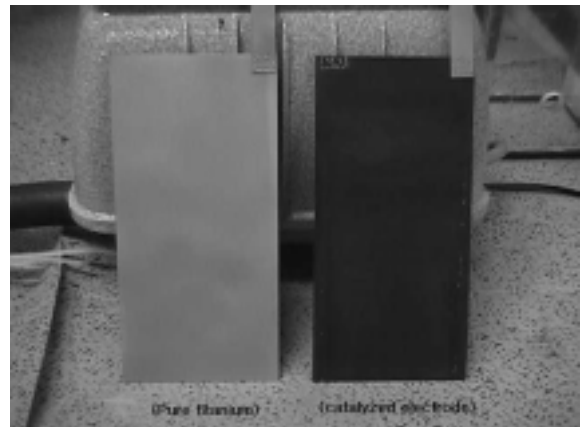


Fig. 1. Photograph of (a) titanium substrate (b) DSA electrode.

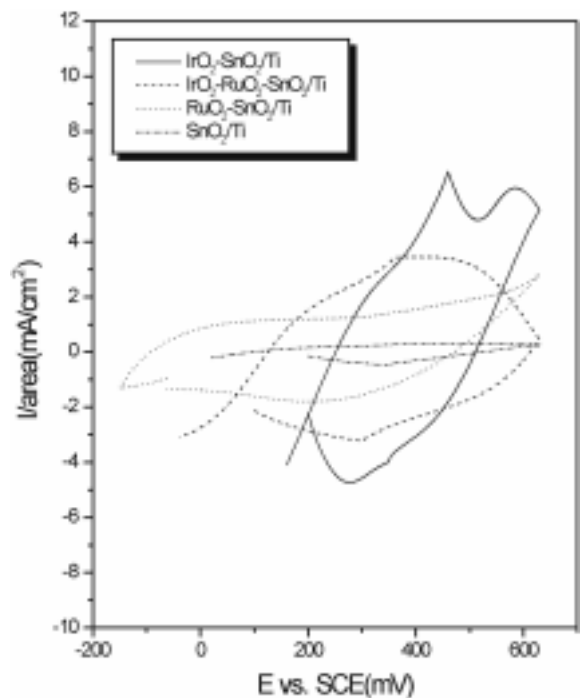


Fig. 2. The scheme of polarization curve of electrode.

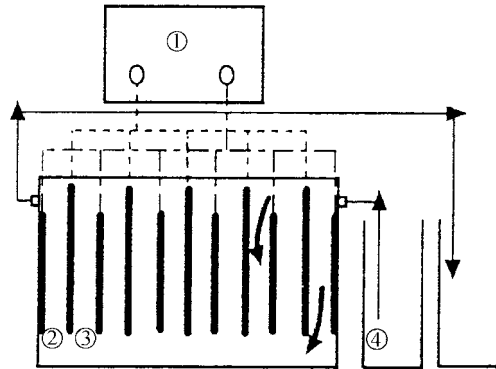


Fig. 3. Experimental apparatus for electro-oxidation system.

- | | |
|-----------------|--------------|
| 1. Power supply | 3. Cathode |
| 2. Anode(DSA) | 4. Reservoir |

반복하여 다양한 성분의 금속 산화물 전극을 제조하였다. Fig. 2는 여러 가지 전극에 대한 CV(cyclic voltametric curve)를 나타낸 것이다.

2. 전해 산화

전기 분해에 의한 유기물과 질소 제거 실험에 사용한 폐액은 실제 산업 현장에서 방출되는 농약제조 폐수를 대상으로 실험하였고, 실험 장치는 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 전극을 교차 배열하고, 높이를 조절하여 유체의 흐름을 위아래로 반복 흐르게 하여 반응성을 좋도록 설계하여 사용하였다. 양극으로는 앞서 제조한 촉매 전극(DSA)(Fig. 1참조)을 사용하였고, 음극은 니켈 또는 철판을 사용하였다. 그리고 전류의 공급은 power-supply(HUNG CHANG, HC1330A)를 이용하였고, 또한, 폐수는 펌프를 이용하여 일정 속도로 흐르게 하였다. 이때 폐수의 반응기 내의 유량은 2,000 ml를 유지하였고, 극간 거리는 3 cm로 하여 실험하였다. Table 1에는 실험에 있어서의 여러 가지 실험 조건에 대하여 나열하였다.

폐수 중의 유기물 산화 제거 실험의 순서는 먼저 음극과 양극을 알칼리 탈지[NaOH(25 g/l)], 수세 및 산세(5% HNO₃) 등의 전처리를 하여 사용하였다. 또한 실험 조건은 Table 1에 보여진 바와 같이 전전류(applied current) 및 HRT(hydraulic retention time) 변화시켜 가며, 각 폐수 내의 유기물 산화량을 조사하였다. 반응 중 일정 시간마다 시료를 채취하였고, 유기물의 농도 분석은 Total Organic Carbon Analyzer(TOC-5000A, shimadzu)를 이용하여 TOC(total organic carbon) 값을 측정하였으며, 질소의 농도 분석은 TKN(1035 Analyzer)를 이용하였으며, 분자의 크기 및 상태를 확인하기 위해 GPC(spectra-physics P2000)와 GC-MS를 이용하였다. 또한 색도를 측정하기 위하여 UV-spectrometer(UV-1601)을 사용하여 분석을 행하였다.

Table 1. Experimental conditions for electro-oxidation of wastewater by electrochemical oxidation

Variable	Condition
Current density(A/cm ²)	0.01-0.04
Distance between cathode and anode	3 cm
HRT(hr)	3-12
Industrial wastewater	Agricultural chemicals wastewater
Analysis	TOC, COD _{Mn} , COD _{Cr} , GPC, GC-MS

4. 실험결과 및 토의

4-1. 양극 선정

폐수 내의 산화 처리에 있어서 보다 나은 처리 효과를 위하여 여러 종류의 산화물 피막층을 형성시킨 다양한 금속 산화물 전극(DSA)을 제조하여, ferric-ferrous cyanide 용액에서의 순환식 전류-전압법(CV, cyclic voltmetry)을 이용한 조사를 하였다. Fig. 2는 각 전극에 대한 순환식 전류-전압 곡선으로 그림에서 알 수 있듯이 IrO₂-SnO₂ 산화막 전극이 전도성 및 반응성에 있어서 가장 양호한 것을 알 수 있다. 따라서 폐수 내의 유기물 산화 처리에 있어서 IrO₂-SnO₂/Ti 전극을 대표적 양극으로 사용하였다.

4-2. Batch Test

농약 제조 공장에서 배출되는 실패수를 우선적으로 batch test를 수행하고, 전류 밀도를 각각 0.19, 0.29, 0.41 A/cm²로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 4에서 보였다. 그리고 음극과 양극의 극간 거리(DC/A)를 3.0 cm로 고정시키고, 촉매 전극을 양극으로하여 전해 산화 실험을 시행하였다. 이때 전류 밀도 변화에 따른 폐수내의 유기물 산화 속도 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4는 전류 밀도에 따른 CT_{TOC}/C_{TOC}⁰ 값 대 시간의 그래프를 나타낸 것으로 전류 밀도가 증가함에 따라 유기물의 산화 속도가 증가하는 것을 알 수 있고, 시간이 지남에 따라 CT_{TOC}/C_{TOC}⁰ 값이 감소하다 약 10시간이 지난 후 평형에 도달함을 알 수 있다. 그리고 그 때의 CT_{TOC}/C_{TOC}⁰ 값은 0.19, 0.29 및 0.41 A/cm²에서 각각 0.80, 0.65 및 0.35로 유기물 산화 분해율은 각각 20%, 35% 및 65%이었다. 전류 밀도 증가에 따라, 즉 전자의 이동 반응이 활발해져 산화 반응이 촉진되는 것을 확인하였다.

이는 Fig. 5에서 보이듯이 GPC결과에서 나타나듯이 원수에 고분자가 대부분을 차지하고 이를 처리하는데 시간이 걸리는 것으로 보인다. 연속 실험 결과에서 보이듯이 체류시간이 길수록 처리 효율이 좋은 것을 알수 있는데 HRT가 7시간 이상의 반응에서 70%이상의 처리 효율을 얻을 수 있었다. 또한 GPC결과인 Fig. 5와 GC-MS결과인 Fig. 6에서 보여

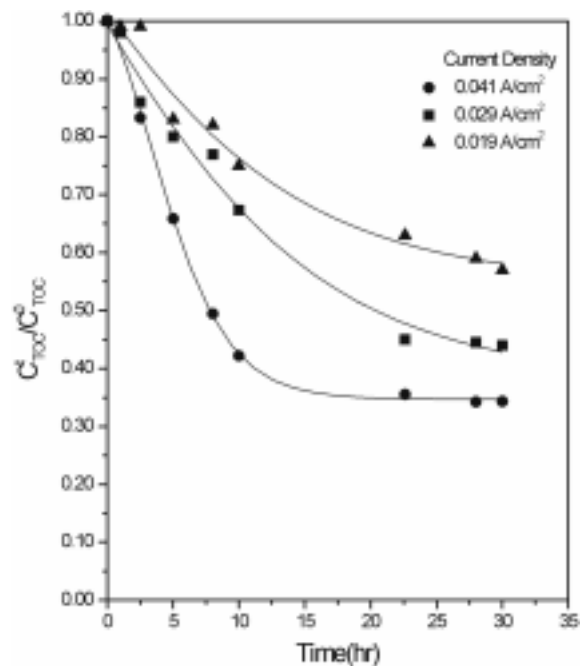


Fig. 4. Variations of C_{TOC}^t/C_{TOC}^0 of agricultural chemicals wastewater as a function of current density at $D_{CA}=3$ cm(batch test).

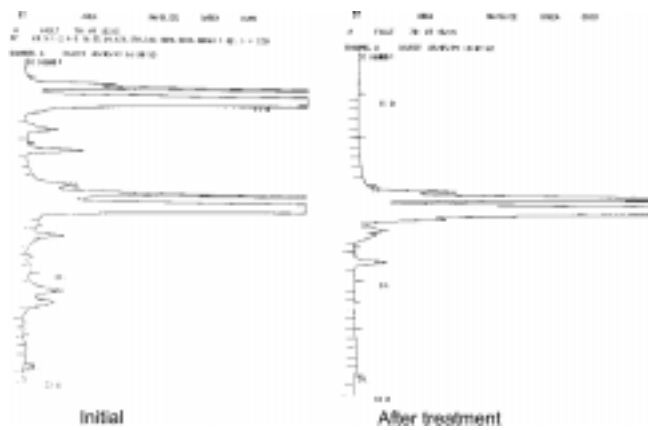


Fig. 5. Variation of GPC of agricultural chemicals wastewater.

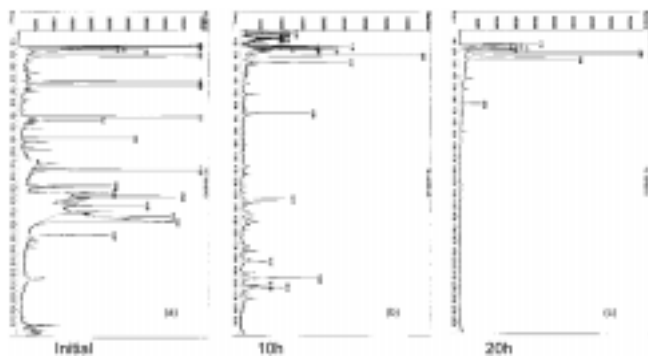


Fig. 6. Variation of GC-MS of agricultural chemicals wastewater.

지듯이 대부분의 고분자 및 성분들이 분해되어 처리후에는 저분자로 되고, 제거되는 것을 확인할 수 있었다.

4-3. Continuous Test

Fig. 7은 위의 실험결과를 이용하여 전류 밀도를 0.035 A/cm^2 으로 하고 각 HRT를 변화시켜가며 연속 실험을 행한 결과를 나타낸 것이다. 실험은 HRT를 4, 6, 7, 8, 10시간으로 하여 실험을 행하였다. 처음 10

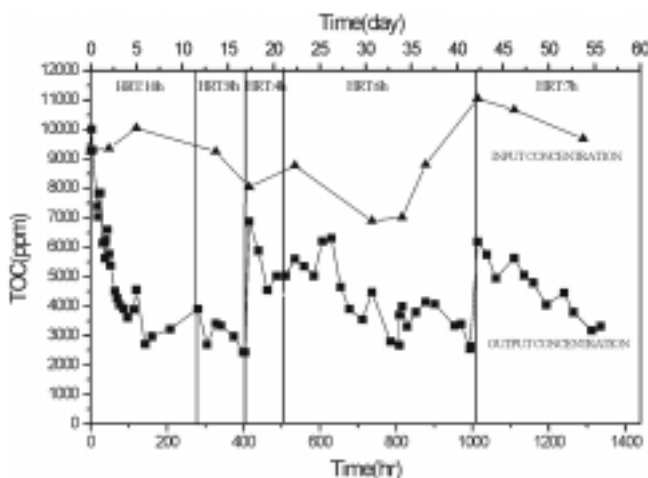
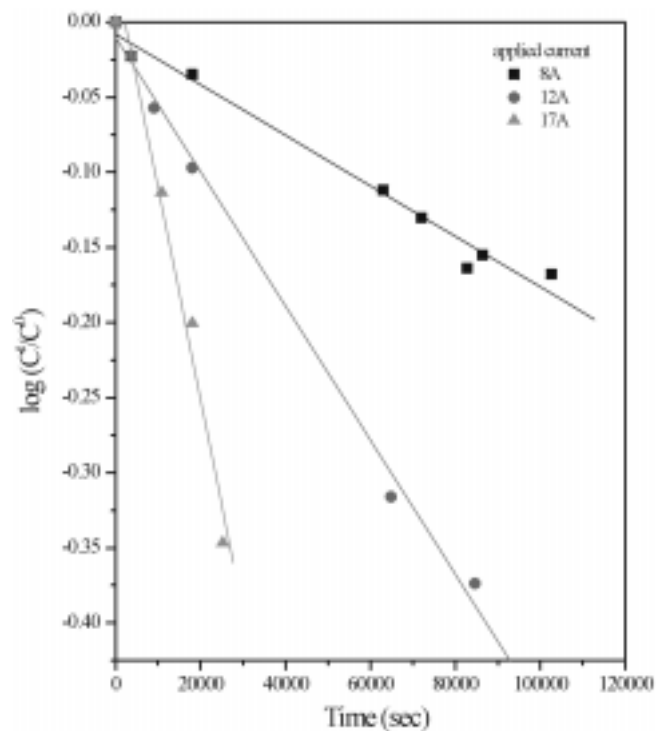
Fig. 7. Variations of C_{TOC}^t / C_{TOC}^0 of agricultural chemicals wastewater as a function of time and HRT at $D_{CA}=3 \text{ cm}$ and current density $=0.035 \text{ A/cm}^2$ (continuous test).

Fig. 8. Variation of reaction rate of agricultural chemicals wastewater as a function of applied current at pH 4.

Table 2. Variation of reaction rate

Current density(A/cm^2)	$k(\text{sec}^{-1})$
0.019	1.72×10^{-5}
0.029	4.55×10^{-5}
0.041	1.44×10^{-4}

Table 3. Variation of T-N(ppm) as a function of current density at $D_{CA}=3.0 \text{ cm}$, pH 8

Current density	Result			
	Initial(0)	0.019	0.029	0.041
T-N(ppm)	621	130	64.4	28.5

시간으로 하여 실험을 시작하였을 경우 그래프에서 알 수 있듯이 안정화, 즉 평행 상태에 도달하는데 약 5일정도 시간이 걸렸다. 이는 기존 처리 방법인 생물학적 처리에 비하여 빠른 시간이라는 하나 전기화학적 처리에 있어서는 다소 시간이 걸리는 것으로 보인다.

Fig. 8과 Table 2는 전류 밀도에 따른 처리율을 이용하여 위의 식 (8)에 의해 반응속도 상수를 계산한 것이다.

Table 3은 질소의 처리 결과를 나타낸 것이다.

4. 결 론

산업 폐수를 대상으로한 전기화학적 산화 처리에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 전기화학적 방법을 이용한 산업 폐수 처리는 고농도 및 저농에 있어서 우수한 처리 효율을 보였으며, 기존의 생물학적 처리나 전해 응집법에 의한 처리에 있어서 문제가 되는 2차 오염물의 발생을 억제하

는 것이 가능하였다.

(2) 전기화학적 산화 처리 공정에 있어서 평형에 도달하는 안정화 시간이 생물학적 처리에 비하여 상당히 짧음을 확인할 수 있었다.

(3) 다양한 금속 산화물 피막을 티타늄지지체에 형성시켜 전해 산화에 사용되는 양극 재료를 제조할 수 있었다. 그리고 이들 전극 재료를 이용한 결과 전극의 수명이 우수하였으며, 산과 같은 조건하에서도 큰 문제가 없음을 확인하였다.

(4) 난분해성 유기물을 함유한 폐수의 전해산화 처리를 통하여 70% 이상의 유기물 산화 분해율을 얻을 수 있었으며, 동시에 질소 처리에 있어서도 우수한 결과를 얻었다.

참고문헌

1. Lin, S. H. and Peng, C. F.: *Water and Research*, **28**(2), 277(1994).
2. Czarnetzki, L. R. and Janssen, L. J. J.: *J. applied Electrochemistry*, **22**, 315(1992).
3. Amadelli, R. and Boscoletto, A. B.: *J. applied Electrochemistry*, **24**, 1052(1994).
4. Comninellis, C. H. and Nerini, A.: *J. applied Electrochemistry*, **25**, 23(1995).
5. Onuchukwu, A. I. and Trasatti, S.: *J. applied Electrochemistry*, **21**, 858(1991).
6. Kotz, R. and Stucki, S.: *J. Electrochimical Acta*, **31**(10), 1311(1986).
7. Onuchukwu, A. I. and Trasatti, S.: *J. applied Electrochemistry*, **21**, 858(1991).
8. Lin, S. M. and Wen, T. C.: *J. applied Electrochemistry*, **25**, 73(1995).
9. Hu, C. C. and Lee, C. H.: *J. applied Electrochemistry*, **26**, 72(1996).
10. Mendia, L.: *Wat. Sci. Technol.*, **14**, 331(1982).
11. Sucoh, M., Kodera, T., Sakai, K., Zhang, J. Q. and Koide, K.: *J. Chem. Engng. Jap.*, **19**, 513(1986).
12. Farmer, J. C., Wang, F. T., Hawley-Fedder, R. A., Lewis, P. R., Summers, L. J. and Foiles, L.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 654(1992).
13. Simond, O., Schaller, V. and Comninellis, Ch.: *Electrochimica Acta*, **42** (13-14), 2009(1997).