알루미늄 전기응집을 이용한 냉각탑 배출수 구리 제거 Copper Removal In Cooling Tower Effluent by using Aluminium Electrocoagulation

김진수 · 신충수* · 이상일[†]

Jin-Su Kim · Chong-Soo Shin* · Sang-Ill Lee[†]

충북대학교 환경공학과 · *SK하이닉스

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University · *SK Hynix

(Received August 28, 2017; Revised October 8, 2017; Accepted January 15, 2018)

Abstract : This study was conducted to treatment of copper in cooling water by using electrocoagulation. Before the electrocoagulation experiment, monitored concentration of copper, hardness, pH and conductivity in cooling water for operating cooling tower. As the cooling tower was operated, it was confirmed that copper and hardness were concentrated, and it showed a high correlation with conductivity. Electrocoagulation operation condition was 17 pairs of electrodes, 0.3 cm of electrode gap and 0.0167 A/cm² of current density. Electrolyte need not add because the cooling water has conductivity. Electrocoagulation experiment results were showed that the copper removal efficiency increased with increasing hydraulic retention time (HRT). It was confirmed that pH was adjusted to about 8 without additional chemical injection. Conductivity decreased after electrocoagulation treatment but, the decreasing trend was insignificant. Checking the toxicity, the cooling water showed high toxicity and the toxicity decreased after the electrocoagulation treatment.

Key Words : Cooling Tower, Cooling Water, Copper, Electrocoagulation, Toxicity

요약 : 본 연구에서는 전기응집을 이용하여 냉각수의 구리를 제거하고자 하였다. 전기응집 실험에 앞서 냉각탑 가동에 따른 냉각수의 구리 농도, 경도, pH, 전기전도도를 모니터링 하였다. 냉각탑이 가동될수록 구리 및 경도 물질이 농축되는 현상을 확인할 수 있었으며 전기전도도와 높은 상관관계를 나타냈다. 전기응집은 전극 17쌍, 전극간격 0.3 cm, 전류밀도 0.0167 A/cm²으로 진행하였으며, 냉각수가 일정수준의 전기전도도를 나타내기 때문에 별도의 전해질은 추가하지 않았다. 실험결과 HRT (hydraulic retention time)가 증가할수록 구리 제거율이 증가하였다. pH는 별도의 약품주입 없이도 pH 8 부근으로 조정되는 것을 확인할 수 있었다. 전기전도도의 경우 처리 후 감소함을 확인할 수 있었으나 그 수준은 미미하였다. 생태독성을 확인해 본 결과, 냉각수는 처리 없이 배출하기에는 다소 높은 독성값을 나타냈으며, 전기응집 처리 후에는 독성이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : 냉각탑, 냉각수, 구리, 전기응집, 생태독성

1. 서론

오늘날 실내 온도를 조절하기 위해 다양한 방법의 냉·난방방법이 이용되고 있다. 대형 빌딩이나 공장 등 실내 온도를 낮추기 위해 건물 옥상에 냉각탑을 설치하여 운영되고 있는 것을 쉽게 확인할 수 있다. 특히 각종 산업현장에서는 시스템에서 발생된 열 제거와 현장의 온도, 습도를 유지하기 위한 냉각 시스템이 필수적으로 운영되고 있으며 산업용수 중 70% 가량을 차지하고 있다.¹⁾ 냉각방법은 수냉식과 공냉식으로 나눌 수 있으며 산업현장에서는 높은 효율을 나타내는 수냉식이 주로 사용되고 있다.

냉각수로써는 보통 물이 이용된다. 지속적인 냉각탑 운영과정에서 냉각수가 증발하고 대기로부터 오염물질이 혼입되며, 미생물이 증식하여 슬라임을 형성하고 오염물질들이 농축, 스케일이 형성되는 등의 현상이 발생하게 된다.²⁾ 보통 열교환기에는 열전도율이 높은 구리가 이용되는데, 슬라임 방지제, 부식 방지제 등을 이용하더라도 점차 구리가 용출

되며 이것이 농축되는 현상이 나타나게 된다. 냉각수 재이용을 위해 여과시스템을 함께 운영하는 경우가 많으나 용존성 물질은 여과를 통해 제거가 어렵기 때문에 이온상태의 물질들이 농축되는 것을 제어하기는 쉽지 않은 실정이다. 열 교환기에서 용출되는 구리는 생물에게 독성을 나타내는 물질로서 이와 관련된 연구가 다수 진행되어져 오고 있으며,^{3,4)} 특히 구리는 다른 독성물질과 함께 존재할 때 더 높은 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 각종 방지제 역시 화학약품들로 이루어져 있어 농축된 냉각수가 자연수계로 그대로 방류될시 생태독성으로 인해 심각한 문제를 야기할 수 있다.²⁾

이에 본 연구에서는 전기응집 장치를 이용하여 냉각수를 처리하고자 하였다. 최근 들어 전기응집 이외에도 전기산화, 미생물 전기분해 등 다양한 전기화학적 처리방법이 폐수처리에 연구되고 있다.^{6,7)} 이 중 전기산화는 주로 난분해성 유기물 처리에 이용되며 많은 에너지를 필요로 하는 단점을 지니고 있고, 일반적으로 전극이 소모되지 않는 특수

[†] Corresponding author E-mail: gatorlee@cbnu.ac.kr Tel: 043-261-2469 Fax: 043-272-2469

한 재질의 불용성 전극을 사용한다.^{6,8)} 미생물 전기분해의 경우 아주 적은 에너지를 필요로 하는 장점을 지니고 있으나 처리속도가 느리고 lab-scale 연구단계에 머물러 있다.⁷⁾

전기응집은 전극재질로 주로 철과 알루미늄을 이용하며, 전류가 흘렀을 때 용출된 Fe^{3+} 나 Al^{3+} 가 빠르게 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 나 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 형성되며 응집제 작용을 나타내게 된다. 전기응집이 발생하는 원리는 전극 재질로 알루미늄을 이용하였을 때 식 (1)~(3)과 같이 나타낼 수 있다.^{6,9,10)}

전기응집은 화학적 응집·침전과 마찬가지로 중금속 처리에 있어 빠르고 뛰어난 성능을 나타낸다.^{9,11)} 또한 조작이 쉽고 장치구성이 단순하여 부지면적을 적게 필요로 하는 장점을 지니고 있다.⁹⁻¹²⁾ 동일한 처리시간 대비 전기응집의 효율을 높이기 위해서는 높은 전류밀도를 필요로 하며, 이를 위해서는 전압을 높이거나 저항을 줄여주어야 한다. 일반적으로 저항을 낮추기 위해 전극간 간격을 줄이거나 NaCl 등의 전해질을 추가하여 전기전도도를 높여주는 방법이 주로 이용된다.^{13,14)} 냉각수의 경우 각종 탁도 유발물질과 구리와 같은 용존성 물질들이 다수 포함되어 있기 때문에 별도의 전해질 주입 없이도 전기응집을 적용하기에 충분한 전기전도도를 지니고 있다.

본 연구는 전기응집을 통한 냉각수 처리에 앞서 냉각탑 가동에 따른 냉각수 내 구리 농축 경향을 확인하였으며 추가적으로 pH와 경도의 변화도 확인하였다. 이후 처리장치를 이용하여 HRT (hydraulic retention time)에 따른 구리 제거 성능을 확인하였다. 마지막으로 물벼룩 생태독성 평가를 통해 냉각수와 처리수의 전반적인 독성 변화를 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 냉각탑(냉각수)

본 연구에 사용된 냉각수는 I시 공장에서 운영 중인 냉각탑의 냉각수를 이용하였다. 대향류사각 형태의 냉각탑으로 냉각탑 수조용량은 $6.7 \text{ m} \times 6.1 \text{ m} \times 0.4 \text{ m}$ 이며 순환펌프용량은 $16,000 \text{ L/min}$ 이다. 냉각수로써는 수돗물을 이용하고 있다. 냉각 시스템 내에서 발생하는 스케일, 슬라임 등의 문제를 예방하기 위해 스케일 방지제, 미생물 억제 슬라임 방지제 등을 적용하고 있으며, 시스템 내 냉각수의 양이 일정 수준 이하가 되거나 수온, pH, 전기전도도 등이 특정 값 이상으로 상승하게 될 시 기존의 냉각수를 드레인하고 새로 보충해주도록 운영되고 있다.

냉각탑 가동에 따른 냉각수 수질 변화를 확인하는 실험을 진행하기 위해 냉각수 시스템 내에 존재하는 냉각수를 최대한으로 새 수돗물로 교체한 후 진행하였으며, 기존과 마찬가지로 스케일 방지제, 슬라임 방지제 등을 적용하면서 냉각수의 교체나 추가 등을 진행하지 않은 채로 운영하며 냉각수 내 구리농도, pH, 경도 등의 변화를 확인해 보았다.

2.2. 실험 장치

본 연구에서 사용한 전기응집 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응조는 단을 나누어 전단에서는 전기응집이 일어나고 후단에서는 교반이 진행되기 때문에 전기응집 반응시간은 첫 번째 단에서의 HRT와 같다. 전기응집 반응조 각 단은 18 L 용적으로 되어 있으며 총 36 L 이다. 전극판의 재질은 알루미늄을 이용하였으며 개당 전극의 크기는 $10 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 로 면적은 300 cm^2 이다. 전극판의 개수를 조절할 수 있게끔 설계되어 있으며 최대 17쌍까지 적용이 가능하다. 전극판 간격은 0.3 cm 로 되어있으며 별도로 제작한 DC power supply를 통해 전압 및 전류를 조절 가능하다. 실험용으로 별도 제작한 DC Power supply는 최대전압 10 V , 전류 5 A

Fig. 1. Configuration of electrocoagulation treatment equipment ((a) electrocoagulation treatment reactor, (b) electrode and electrode frame).

Fig. 2. Cooling water electrocoagulation treatment process layout.

까지 조절 가능하며 실시간으로 그 값이 디지털 화면에 표시되어 조절이 가능하다. 냉각탑에 별도의 호스라인을 설치하고 자흡식 가압펌프 PW-200M (Wilo, Korea unit standard only)을 이용하여 전기응집 반응조로의 냉각수 유입유량을 조정하였다. 전기응집을 이용한 냉각수 처리장치 배치도를 나타내면 Fig. 2와 같다.

2.3. 냉각수 전기응집 처리 연속운전

전기응집 실험 당시 냉각수의 유입수 성상을 Table 1에 나타내었다. 연속운전 실험 시에는 냉각탑이 정상 가동 중이었으며, 시간이 지날수록 구리농도가 조금씩 상승하는 경향을 나타냈으나 냉각수가 주기적으로 교체, 보충되며 비슷한 범위의 농도를 유지함을 확인할 수 있었다. 실험기간동안 구리 농도 평균 0.436 ± 0.027 mg/L, pH 8.94 ± 0.02 , 전기전도도 1919 ± 28 μ S/cm로 나타났다. 또한 외부 수질분석 의뢰를 통해 용해성 망간 0.009 mg/L, 음이온계면활성제 0.19

Table 1. Characteristic of cooling water

Parameter	Max	Min	Average
Cu (mg/L)	0.485	0.410	0.436 ± 0.027
pH	8.97	8.92	8.94 ± 0.02
Conductivity (μ S/cm)	1,968	1,880	$1,919 \pm 28$

Table 2. Operation condition of cooling water electrocoagulation treatment

Parameter	Value
Electrode area (cm^2)	300
Electrode gap (cm)	0.3
Current density (A/cm^2)	0.0167

mg/L, 아연 0.066 mg/L, 불소 2.3 mg/L, 유기인 0.0006 mg/L 등이 추가로 포함되어 있음을 확인할 수 있었다.

연속운전 실험 조건은 Table 2와 같다. 전극판 개수는 최대인 17쌍을 적용하였으며 재질은 cathode와 anode 모두 알루미늄을 사용하였다. 전류는 5 A로 고정하여 전류밀도 $0.0167 \text{ A}/\text{cm}^2$ 으로 진행하였다.

2.4. 표준급성독성 시험

실험에 사용된 물벼룩은 국제 표준 시험종인 *Daphnia magna*로 태어난지 24시간 미만의 어린 물벼룩을 이용하였다. 물벼룩 배양에 사용된 배지는 M4배지를 사용하였으며 구체적인 조성은 Table 3에 나타냈다.¹⁵⁾ 배양실은 온도 20 ± 1 $^{\circ}\text{C}$, 습도 50%로 자동 유지된다.

Table 3. Characteristic of M4 medium to culture *Daphnia magna*

No.	Stock solutions I (Single substance)	Amount added to water	Volume, M4 medium, mL	mL/50 L
1	H_3BO_3	5,719.00	500.0	12.5
2	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	721.00	100.0	2.5
3	LiCl	612.00	100.0	2.5
4	RbCl	142.00	100.0	2.5
5	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	304.00	100.0	2.5
6	NaBr	32.00	100.0	2.5
7	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	123.00	100.0	2.5
8	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.50	100.0	2.5
9	ZnCl_2	26.00	100.0	2.5
10	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20.00	100.0	2.5
11	KI	6.50	100.0	0.3
12	Na_2SeO_3	4.38	100.0	0.3
13	NH_4VO_3	1.15	100.0	0.3
14	$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,500.00	100.0	-
15	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	995.50	100.0	-
	21 Fe-EDTA solution	14+15+D, W 50mL	250.0	25.0
No.	Macro-nutrient stock solutions (single substance)	Amount added to water	Volume, M4 medium, mL	mL/50 L
16	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73,450.00	250	50.0
17	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	61,650.00	250	25.0
18	KCl	5,800.00	100	5.0
19	NaHCO_3	16,200.00	250	50.0
20	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5,000.00	100	10.0
21	NaNO_3	274.00	100	5.0
22	KH_2PO_4	143.00	100	5.0
23	K_2HPO_4	184.00	100	5.0
No.	Combined Vitamin stock	Amount added to water	Volume, M4 medium, mL	mL/50 L
24	Thiamine hydrochloride	750.00	1,000	5.0
25	Cyanocobalamin (B_{12})	10.00	1,000	5.0
26	Biotine	7.50	1,000	5.0

독성 시험역시 온도와 습도가 일정하게 유지되는 항온실에서 진행하였으며 배양실과는 분리되어 있다. 독성 시험은 OECD test guideline에 제시된 방법을 준하였다. 시료를 희석한 50 mL 바이알(6.25, 12.5, 25, 50, 100%)에 물벼룩 유생을 5마리씩 넣고 4개의 반복구를 두어 진행한다. EC₅₀은 24시간, 48시간 후 유영저해 및 치사여부를 관찰하여 통계 프로그램인 Probit으로 수치화 하였다. TU (toxic unit)는 식 (1)을 통해 구할 수 있다.

$$TU = 100/EC_{50} \quad (4)$$

생태독성이 낮아 통계적 방법으로 EC₅₀을 구할 수 없는 경우에는 다음 두 가지의 경우로 구분하여 계산할 수 있다.¹⁶⁾ 시료 100%에서 투입 물벼룩의 0~10%에 영향이 있는 경우(물벼룩 20마리 중 2마리 이하 유영저해 및 치사)에는 TU 0으로 한다. 10~49%에 영향이 있는 경우는 식 (2)를 통해 계산한다.

$$TU = 0.02 \times (\text{유영저해율 또는 치사율}) \quad (5)$$

2.5. 분석방법

구리 분석은 Humas manual의 Bathocuproine method로 분석하였으며 측정장비는 DR4000U (HACH, USA)를 이용하였다. 용존 구리 분석시에는 GF/C 여과지(Whatman)으로 여과시킨 여액을 이용하여 분석하였다. pH는 Orion 4 Star pH-ISE Benchtop (Thermo Scientific)을 이용하여 측정하였고 전기전도도는 HI 8733 (HANNA Instruments)을 이용하여 측정하였다. 경도측정은 먹는물수질기준의 EDTA 적정법에 준하여 측정하였다.¹⁷⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 냉각탑 내 냉각수 수질 변화

냉각탑 운영에 따른 오염물질의 농축정도를 확인하고자 일정 시간 간격으로 냉각수를 채취하여 구리농도, pH, 전기전도도, 총경도 및 칼슘경도를 확인하였다. 5일 동안 냉각수의 드레인과 보충 없이 순환중인 냉각수의 수질 변화를 모니터링 하였으며, 냉각수로 보충되는 수돗물도 함께 분석하여 평균적인 성상을 확인하였다. 보충되는 수돗물의 성상을 정리하면 Table 4와 같다.

Fig. 3은 시간에 따른 냉각수의 구리농도 변화를 나타낸 것으로, 시간이 지날수록 냉각수의 구리농도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 보충수로 이용되는 수돗물에서는 구리가 검출되지 않았으며 냉각수에서만 구리농도가 검출되고 점차 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 열교환기에서 구리가 용출됨과 동시에 냉각수의 증발로 인해 농축 효과가 더해진 것으로 판단되며, 5일 경과 후에는 총 구리농도가 0.35 mg/L 이상으로 나타나 평균 0.024 mg/L·day속도로 구리농

Table 4. Characteristic of tap water for using refilling cooling water

Parameter	Max	Min	Average
Water temperature (°C)	25.9	24.2	24.9 ± 0.5
Cu (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.
pH	7.74	7.43	7.59 ± 0.08
Conductivity (μS/cm)	269	211	253 ± 13
Turbidity (NTU)	0.95	0.37	0.50 ± 0.10

Fig. 3. Change of copper concentration in cooling water according to cooling tower operation time.

Fig. 4. Hardness of tap water for refilling cooling water and operating cooling water according to cooling tower operation time.

도가 증가하였다.

Fig. 4는 보충수와 냉각수의 총경도, 칼슘경도를 비교한 것으로, 구리와 마찬가지로 시간이 경과함에 따라 총경도와 칼슘경도 역시 증가하는 모습을 확인할 수 있다. 경도유발 물질의 경우 발생원이 열교환기만 존재하는 구리와는 달리 보충수로 이용되는 수돗물에 일부 존재하고 있으며, 이것이 냉각수로 이용되는 동안 증발, 농축되며 나타난 현상으로 판단된다. 이온성 물질의 양을 대변하는 전기전도도의 역

Fig. 5. Conductivity of tap water for refilling cooling water and operating cooling water according to cooling tower operation time.

Fig. 7. pH of tap water for refilling cooling water and operating cooling water according to cooling tower operation time.

Fig. 6. Correlation of copper concentration and hardness with conductivity.

시 시간이 경과함에 따라 증가함을 확인할 수 있었으며 (Fig. 5), 구리와 경도가 증가하는 것과 상관관계가 매우 높은 것을 확인할 수 있었다(Fig. 6). pH의 경우 시간이 지날수록 점차 상승하여 pH 9부근에서 수렴하는 형태를 나타냈다 (Fig. 7).

3.2. 냉각수 전기응집 처리 결과

냉각수 전기응집 처리는 Fig. 2에 나타난 구성으로 I시 공장 현장에 적용하여 연속운전하며 실험을 진행 하였다. 전극 수를 최대한 17쌍으로 하여 HRT에 따른 구리의 처리경향과 pH, 전기전도도의 변화를 확인하였으며 HRT는 전기응집이 일어나는 전단을 기준으로 하였다. 전류밀도 0.0167 A/cm²에서 HRT는 1~30 min으로 진행하였으며, 이에 따른 구리의 처리율을 Fig. 8에 나타내었다. 실험결과 HRT 10 min이후로 안정적인 처리율을 나타냈으며, 전류밀도 조건이 유사한 Kim 등⁹⁾과 Al-Shannag 등¹⁸⁾의 결과와 비슷하게 나타났다.

pH는 체류시간이 증가할수록 더 많은 변화량을 나타내 pH 8 정도로 감소함을 확인할 수 있었다(Fig. 9). 별도의 약품주입 없이도 pH가 조정되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 전기응집시 pH 조정현상이 나타나는 다른 연구결과와도 매우 유사하다.¹⁹⁾ 응집역할을 나타내는 Al(OH)₃가 pH 6-8 부근에서 가장 많이 발생하는 것을 고려해 보았을 때 HRT가 증가하며 pH가 8에 가깝게 맞춰지는 현상은 제거율 향상에 다소 도움을 주었을 것으로 사료된다.²⁰⁾

Fig. 8. Result of electrocoagulation treatment by HRT.

Fig. 9. pH change of electrocoagulation treatment by HRT.

Fig. 10. Conductivity change of electrocoagulation treatment by HRT.

전기전도도의 경우 냉각수 자체적으로 높은 수치를 나타냈기 때문에 전기응집을 위해 별도의 전해질을 추가해주지 않았다. 전기화학적 수처리 방법 중 산화작용을 주로 이용하는 경우 많은 전류가 흘러야 하기에 전해질을 추가해주는 경우가 많지만,^{14,21)} 전기산화와는 달리 전기응집은 상대적으로 적은 전류만으로도 전기응집이 가능해 대부분 낮은 전류밀도를 나타낸다.^{6,18,19)} 따라서 일정수준의 전기전도도를 유지하는 냉각수는 처리방법으로 전기응집을 적용하기에 매우 적합하다고 할 수 있다. 실험결과 전기응집 후에는 전기전도도가 다소 감소하는 경향을 나타냈으며 이는 응집을 통해 용존성 이온들이 제거되며 감소한 것으로 판단된다 (Fig. 10).

3.3. 물벼룩 생태독성 평가

냉각수와 전기응집 처리수의 생태독성 정도를 비교해 보고자 앞선 실험결과를 고려하여 전류밀도 0.0167 A/cm^2 , HRT 15 min으로 하여 3일간 연속운전을 진행하였으며, 이때의 구리 농도와 생태독성 결과는 Table 5와 같다. 운전일수가 증가할수록 냉각수의 구리 농도가 증가하며 생태독성

Table 5. Evaluation of toxicity using *Daphnia magna*

		Cu concentration (mg/L)	24 hr		48 hr	
			EC ₅₀	TU	EC ₅₀	TU
Day 1	Influent	0.266	78.53	1.27	50.78	1.97
	Effluent	0.025	N.D.	N.D.	N.D.	0.60
Day 2	Influent	0.346	51.78	1.93	41.53	2.41
	Effluent	0.020	N.D.	N.D.	N.D.	0.70
Day 3	Influent	0.367	51.78	1.93	38.95	2.57
	Effluent	0.018	N.D.	N.D.	N.D.	0.70

값도 증가함을 확인할 수 있다. 처리되지 않은 냉각수의 경우 24 hr 기준으로 TU 1.27~1.93을 나타내 공공폐수처리시설의 방류수 수질기준에도 미치지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 전기응집 처리를 통해 구리 농도의 경우 90% 이상의 처리율을 나타냈으며 TU값도 감소하는 모습을 나타내 하천에 방류하여도 크게 문제가 없을 것으로 판단된다. 생태독성 시험결과 48 hr 기준으로는 처리수의 구리농도가 0.05 mg/L 이하임에도 불구하고 TU 0.6~0.7을 나타냈다. 이러한 현상은 용존된 미량의 구리와 처리되지 않은 다른 물질들이 복합적으로 작용하며 나타난 현상으로 판단된다.²²⁻²⁴⁾ 전기응집 처리를 통해 구리농도를 대폭 감소하였음에도 불구하고 전기전도도의 저감은 크게 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 10). 전기전도도는 용존된 이온물질들의 양을 대변할 수 있으며, 전기전도도의 미미한 저감수준으로 보아 다른 용존성 물질들이 다수 존재하고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구는 전기응집을 이용하여 냉각수 내 구리를 처리하고 생태독성 수치를 저감하고자 하였으며, 처리에 앞서 냉각탑 가동에 따른 냉각수의 수질변화를 먼저 확인해 보았다.

1) 본 연구에 이용된 냉각탑의 경우 평균 $0.024 \text{ mg/L} \cdot \text{day}$ 속도로 구리농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 지속적인 가동에 따라 구리와 경도물질 등이 농축되는 현상을 확인할 수 있었으며, 전기전도도와 높은 상관관계를 나타냈다. 따라서 전기전도도를 통해 오염물질의 농축정도를 쉽게 예측 가능할 것으로 판단된다.

2) 전극판 17쌍, 전극간격 0.3 cm, 전류밀도 0.0167 A/cm^2 으로 전기응집 처리를 진행한 결과 HRT가 증가할수록 구리제거효율이 높아짐을 확인할 수 있었다. HRT 10 min 이후로는 제거율의 상승정도가 크지 않기 때문에 처리량과 경제성을 고려하였을 때 HRT 15 min 정도가 적절한 것으로 판단된다. 화학약품의 주입 없이도 HRT가 증가함에 따라 pH가 8부근으로 변화함을 확인할 수 있었으며, 응집효율 향상을 위한 별도의 pH조정은 필요하지 않았다.

3) HRT 15 min으로 연속운전하며 냉각수와 처리수를 비

교한 결과 90% 이상의 구리제거효율을 나타냈으며 생태독성값 역시 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 냉각탑을 순환하며 오염물질이 농축된 냉각수는 공공폐수처리시설의 방류수 수질기준보다도 높은 생태독성값을 나타내 수계로 직방류 될 경우 하천 생태계에 악영향을 끼칠 수 있을 것으로 예상된다. 실험결과 간단한 전기응집 처리를 통해 구리농도 및 생태독성 수치를 저감시켰으며, 냉각수 처리에 있어 전기응집은 단순하고 효율적인 처리공정으로 제안되기에 적절한 것으로 판단된다.

KSEE

References

- Kang, M. K., Choi, Y. K. and Jang, T. J., "Prospect of the Next-Generation Cooling Tower and Trends of the Cooling Tower Industry," Korea Institute of Science and Technology Information(2013).
- Jeon, B. J., "Trouble-shooting & treatment technology in cooling water system," *Mag. Soc. Air-Condit. and Refrigerat. Eng. Korea*, **27**(1), 14~27(1998).
- Kim, K. Y., Weon, S. Y. and Lee, S. I., "Effects of Temperature and Toxicant (Cu) on Nitrification of Activated Sludge," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**(12), 1578~1583(2003).
- Kim, K. R., Kim, K. Y. and Lee, S. I., "Effect of Copper Ion (Cu^{++}) on Chronic Toxicity of Water Flea; *Daphnia magna*, *Daphnia sp.* and *Moina macrocopa*," *KSWST J. Water Treat*, **19**(4), 57~64(2011).
- Whang, G. D., Kim, M. H. and Cho, C. H., "Phosphorus Removal and Nitrification of Swine Wastewater by Electrolysis with the Iron Electrodes in Activated Sludge Process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **19**(10), 1333~1344(1997).
- Gengce, E., "Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electro-oxidation processes," *Ecotoxicol. and Environ. Saf.*, **145**, 184~192(2017).
- Shen, J., Sun, Y., Huang, L. and Yang, J., "Microbial electrolysis cells with biocathodes and driven by microbial fuel cells for simultaneous enhanced Co (II) and Cu (II) removal," *Frontiers of Environ. Sci. and Eng.*, **9**(6), 1084~1095(2015).
- Park, Y. S. and Kim, D. S., "Effects of operating parameters on electrochemical degradation of rhodamine B and formation of OH radical using BDD electrode" *J. Environ. Sci.*, **19**(9), 1143~1152(2010).
- Kim, J. S., Shim, J. H., Lee, H. S., Kang, M. K., Shin, C. S., Lee, S. C. and Lee, S. I., "Artificial Copper Wastewater Removal Rate Tendency According to Impact Factor and Result of Continuous Operating Experiment by Using Aluminum Electrocoagulation," *KSWST J. Water Treat*, **23**(5), 111~118(2015).
- Gheraout, D., Gheraout, B., Saiba, A., Boucherit, A. and Kellil, A., "Removal of humic acids by continuous electro-magnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes," *Desalination*, **239**(1-3), 295~308(2009).
- Zongo, I., Leclerc, J. P., Maïga, H. A., Wéthé, J. and Lapicque, F., "Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes," *Sep. Purif. Technol.*, **66**(1), 159~166(2009).
- Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G., "Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater," *Chem. Eng. Sci.*, **58**(3), 987~993(2003).
- Cheong, K. H., Choi, H. I., Jung, O. J., Choi, C. N. and Jung, J. K., "Phosphorus removal by electrolysis with aluminum electrodes," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **9**(1), 95~99(2000).
- Chen, X., Chen, G. and Yue, P. L., "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation," *Sep. Purif. Technol.*, **19**(1), 65~76(2000).
- Kim, K. Y., Kim, K. R. and Lee, S. I., "Acute toxicity test for heavy metals using water fleas," *KSWST J. Water Treat*, **18**(3), 37~47(2010).
- Ministry of Environment, Water contamination measurement standard analysis method(2015).
- Ministry of Environment, Water quality standards for drinking water(2015).
- Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R. and Alkasrawi, M., "Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance," *Chem. Eng. J.*, **260**, 749~756(2015).
- Chen, X., Chen, G. and Yue, P. L., "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation," *Sep. Purif. Technol.*, **19**(1), 65~76(2000).
- Zongo, I., Leclerc, J. P., Maïga, H. A., Wéthé, J. and Lapicque, F., "Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes," *Sep. Purif. Technol.*, **66**(1), 159~166(2009).
- Jeong, S. H. and Jeong, B. G., "Effect of Inorganic Coagulants on the Performance of Electro-Chemical Treatment Process Treating Hospital Wastewater," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**(10), 709~716(2011).
- Lari, E., Gauthier, P., Mohaddes, E. and Pyle, G. G., "Interactive toxicity of Ni, Zn, Cu, and Cd on *Daphnia magna* at lethal and sub-lethal concentrations," *J. Hazard. Mater.*, **334**, 21~28(2017).
- Meyer, J. S., Ranville, J. F., Pontasch, M., Gorsuch, J. W. and Adams, W. J., "Acute toxicity of binary and ternary mixtures of Cd, Cu, and Zn to *Daphnia magna*," *Environ. Toxicol. and Chem.*, **34**(4), 799~808(2015).
- An, Y. J., Kim, Y. M., Kwon, T. I. and Jeong, S. W., "Combined effect of copper, cadmium, and lead upon *Cucumis sativus* growth and bioaccumulation," *Sci. Total Environ.*, **326**(1), 85~93(2004).