

질소제거를 위한 금속표면처리폐수의 전기화학적 처리

심주현 · 서형준[†] · 김대환

인하대학교 환경공학과
402-751 인천시 남구 용현동 253
(2006년 7월 10일 접수, 2006년 11월 21일 채택)

The Electro-Chemical Treatment for Nitrogen Removal of Metal Finishing Wastewater

Joo-Hyun Sim, Hyung-Joon Seo[†] and Dae-Hwan Kim

Department of Environmental Engineering, Inha University, 253, Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 10 July 2006; accepted 21 November 2006)

요 약

본 연구에서는 전기화학적 처리공정을 이용하여 전극판 종류에 따른 질산성 질소의 농도별 제거효율을 살펴보고, 여기서 선정된 전극으로 운전조건(pH 변화, 전류밀도, 환원제, 교차전류)을 변화시켜 질산성 질소 제거효율, 에너지소모량에 따른 최적운전조건을 평가하였다. 또한 단일공정에 의한 처리가 아닌 다단계 전기화학적 처리를 통한 질산성 질소 제거 실험을 진행하였다. 100 mg NO₃⁻-N/L 농도로 실험한 결과에서 동일 전극인 경우 Zn-Zn 전극판, 불용성 산화전극 백금(Pt)인 경우 Pt-Ti 전극에서 높은 질산성 질소 제거효율을 나타내었다. 150 mg NO₃⁻-N/L에서 Zn-Zn 전극판인 경우 pH 조절없이 전기분해한 결과 70~85%, 불용성 산화전극인 백금(Pt)인 경우 Pt-Ti 전극에서 40~50%의 질산성 질소 제거효율을 나타내었다. 그리고 고농도인 500, 1,000 mg NO₃⁻-N/L 질산성 질소 제거 실험결과, 농도가 증가할수록 제거효율은 감소하는 경향을 보이지만 에너지 소모량에 대한 질소 제거효율은 증가하였다. 다단계 전기화학적 처리 실험결과, Test 4 조건을 최적의 조건으로 선정하였으며 그 이유는 다음과 같다. 첫 번째, 1단계에서 소모된 Zn 양극의 대부분을 2단계 이후 공정에서 회수하였고, 두 번째, 2단계 이후에서는 불용성 백금을 산화전극으로 사용함으로써 전극 소모 가능성을 줄였으며, 마지막으로 Zn을 환원전극으로 사용함으로써 Zn의 재이용 가능성을 높였다. 따라서, 질소를 함유한 표면처리 폐수 처리에 전기화학적 공정이 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract – This study examined the nitrate removal efficiency which uses an electrowinning, and also analyzed the nitrate removal efficiency under a variety of operating conditions such as nitrate concentrations, pH, current densities, electrodes, reducing agents in order to determine optimal conditions. In addition, the multi-step electro-chemical process test has been also analyzed. During the electrowinning, the identical Zn-Zn and Pt-Ti electrodes in the insoluble oxidation electrode(Pt) has shown the highest nitrate removal efficiency in the 100 mg NO₃⁻-N/L concentration. In the concentration of 150 mg NO₃⁻-N/L, the efficiency of the Zn-Zn electrode were 70~85%, and that of Pt-Ti electrode were 40~50% without any change of pH. In the high concentration of 500 and 1,000 mg NO₃⁻-N/L, the higher the concentration, the more decrease of its nitrate removal efficiency decreased. However, the energy consumed for nitrogen removal increased when the nitrate concentration was high. As a result of the multi-step electro-chemical process test, We chose the Test 4. Because the first, most of the zinc consumed from 1 step was recovered from over the 2 step. The second, amount of consumption anode decreased with insoluble anode Pt from over the 2 step. And the third, Zn cathode increased the possibility of reusing Zn deposited. In view of the results so far achieved, the multi-step electro-chemical process would be applied to treat nitrogen involved in metal finishing wastewater.

Key words: Electro-Chemical Treatment, Nitrogen Removal, Metal Finishing Wastewater, Multi-step Process

1. 서 론

표면처리란 대상금속 표면의 이물질을 제거하고, 부식방지, 미관 개선, 내마모성 및 내열성 강화 등의 목적으로 표면을 다른 금속으로 코팅하는 것을 말한다[1]. 이러한 표면처리산업은 우리나라 기초

산업으로 항공기, 자동차, 통신장비 등 여러 산업에 적용되고 있다. 금속표면처리산업에서 발생하는 대부분의 폐수는 수세수이지만, 대부분의 오염물질은 폐원료와 1차 수세조에서 발생하는 소량의 고농도 폐액에 포함되어 있다.

이러한 금속표면처리폐수는 다른 산업 폐수보다 비교적 다량의 중금속과 질소, 인을 함유하고 있어 주요 수질오염원으로 인식되어지고 있다. 특히 질소 영양분은 수중생물에 영양소를 제공하여 부

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjseo@inha.ac.kr

영양화를 촉진시키고, 암모늄이온 또는 암모니아는 산소 소모성 화합물로 작용하여 수중의 용존산소(DO)를 고갈시킨다. 그리고 질산염이온이 음용수에 포함되는 경우 청색증(blue-baby)을 유발하게 된다[2, 3].

질소제거 공정으로는 파과점 염소주입, 스트리핑, 이온교환공정과 같은 물리화학적 처리공정과 생물학적 처리 공정이 있다. 파과점 염소주입에 의한 질소제거 공정은 금속표면처리 폐수와 같이 pH가 4.5이하나 8.5 이상인 폐수의 경우 적합하지 않으며[4], 스트리핑공정은 질산염과 아질산염과 같은 질소형태에 경우 적용할 수 없고[4], 이온교환공정의 경우 강산성과 강 염기성에서 수지가 산화되는 문제점을 가진다[5].

또한 기존의 생물학적 폐수처리 공정으로는 폐수 내에 다량의 중금속과 독성물질을 함유한 경우, 미생물 증식이 제한적이어서 방류수 수질 기준을 맞추기 어렵다. 따라서 이를 해결하기 위해 전기화학적 처리를 통한 질소 제거방안에 대하여 연구하였다. 전기화학적 처리공정은 생활하수나 오수처리에 적용한 연구가 중심이었으나, 최근에는 무기응집제와 전기화학반응을 병행하여 처리효율을 증가시키거나[6] 하수처리를 위한 최적 pH 선정에 관한 여러 연구[7]가 진행되고 있다.

본 연구에서는 전기화학적 처리공정을 이용하여 전극판 종류 및 여러 운전조건(pH 변화, 전류밀도, 환원제, 교차전류)에 대한 질산성 질소 제거효율, 에너지소모량에 따른 최적운전조건을 평가하였으며 또한 단일공정에 의한 처리가 아닌 다단계 전기화학적 처리를 통한 질산성 질소 제거 효율을 평가하였다.

2. 실험 방법

2-1. 실험 재료 및 장치

본 실험에 사용된 시약은 질산(HNO_3 ; 60~62%, Daejung(株); extra pure), 황산(H_2SO_4 ; 95%, Daejung(株); extra pure), sulfamic acid ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$; 99%, Daejung(株); extra pure)와 Zn(powder; 95%, Kanto chemical(株); extra pure)이다. 공시료에 경우 질산을 이용하여 조제한 후 IC 분석을 통해 그 농도를 분석하였다. 전기화학적 처리에 사용된 전극판은 티타늄(Ti), 스테인리스 스틸(SUS304), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn)과 불용성 전극판인 백금(Pt)이며 면적은 25 cm^2 ($50\text{ mm(W)} \times 50\text{ mm(L)} \times 2\text{ mm(T)}$)이다. 전극판의 실제 반응은 양극과 음극이 마주보는 한쪽면 만을 사용하였고 반응조 부피는 1 L 였다.

산화전극(anode)과 환원전극(cathode)의 간격은 10 mm이고 반응시간동안 연속적으로 교반하며 실험을 진행하였다. 본 실험에 사용된 전기화학적 처리 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다.

전원공급장치(power supply)는 정전압과 정전류의 공급이 가능한 IPS-30B10, IPS-60B03DD(株)VUPOWER, programmable DC power supply)를 사용하였다. IPS-30B10는 최대출력 300 W, 출력범위 0~30 V, 0~10 A이며, 미세조정은 1 mV, 1 mA 까지 할 수 있다. IPS-60B03DD는 최대출력 360 W, 출력범위 0~60 V, 0~3 A이며, 미세조정은 10 mV, 1 mA 까지 할 수 있다.

2-2. 실험방법

조제된 인공시료 100, 150 mg NO_3^- -N/L 에 대하여 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)을 동일한 전극판으로 사용한 공정, 불

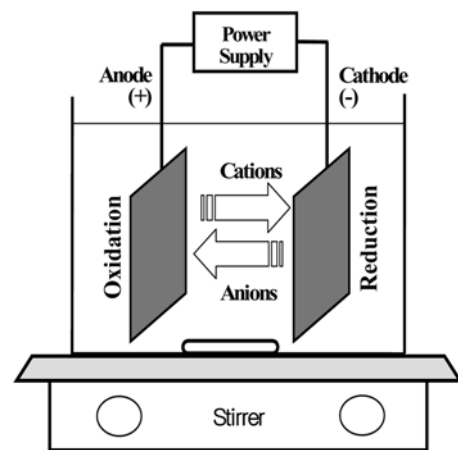


Fig. 1. Schematic diagram of the electrowinning.

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
1 Step	Pt-Ti (1,200A/m ²)	Pt-Ti (1,200A/m ²)	Zn-Zn (200A/m ²)	Zn-Zn (200A/m ²)
2 Step	Zn-Zn (800A/m ²)	Pt-Ti (800A/m ²)	Pt-Ti (800A/m ²)	Pt-Zn (800A/m ²)
3 Step	Zn-Zn (400A/m ²)	Pt-Ti (400A/m ²)	Pt-Ti (400A/m ²)	Pt-Zn (400A/m ²)
4 Step	Zn-Zn (200A/m ²)	Zn-Zn (200A/m ²)	Pt-Ti (200A/m ²)	Pt-Zn (200A/m ²)

Fig. 2. Flow sheets of multi-step electro-chemical experiments.

용성 전극판인 백금(Pt)을 산화전극(anode)으로 이용하고 환원전극(cathode)은 다른 6가지 종을 사용한 공정, 그리고 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)을 동일한 백금(Pt)판으로 사용한 공정을 살펴 보았다. 화학적 질소제거를 위해 sulfamic acid와 Zn이 사용되었으며, 주입량은 대상 시료 농도와 동일한 물 비가 되도록 주입하였다.

전류밀도는 400, 800, 1,200 A/m²으로 변화시키면서 반응시간은 30, 60 min으로 하였으며, pH 조절은 1 N 황산을 조제하여 pH를 1.5~2.0으로 일정하게 유지하였다.

고농도 질산성 질소의 경우 농도를 500, 1,000 mg NO_3^- -N/L로 인공조제하고 전기화학적 처리 실험을 실시하였다.

다단계 공정에 경우, 단일 반응기 실험에서 제거효율이 높았던 Zn-Zn, Pt-Ti, Pt-Zn 전극을 조합하여 조제된 인공시료 150 mg NO_3^- -N/L에 대해 적용하였으며 그 공정은 Fig. 2과 같다.

Test 1은 1단계만 Pt-Ti 전극으로 하고 2단계 이후는 Zn-Zn 전극으로 순차적인 전류밀도 감소에 의한 질산성 질소 제거효율을 살펴 보았다. Test 2는 1, 2, 3단계를 Pt-Ti 전극으로 하고 4단계만 Zn-Zn 전극으로 실험을 하였다. 그리고 Test 3과 Test 4의 1단계는 낮은 전류밀도의 Zn-Zn 전극으로 2단계 이후에서는 Pt-Ti 전극, Pt-Zn 전극으로 운전하여 질산성 질소 제거효율을 살펴보았다. 낮은 전류밀도의 Zn-Zn 전극은 Test 3과 Test 4에서 분말 Zn을 주입하지 않고 산화전극에서 소모되는 Zn을 후단에서 회수하는 과정으로 실험하였다.

Test 3은 1단계의 낮은 전류밀도 Zn-Zn 전극에서 산화전극 소모로 발생하는 Zn이 티타늄(Ti) 전극에 회수되는 경우, 환원전극(cathode)인 티타늄(Ti)으로 인해 회수된 Zn을 재이용시 제한적이었다. 이러한 과정을 보완하기 위해 Pt-Zn 전극을 두어 회수되는 Zn의 재이용 가능성에 대한 실험 Test 4를 진행하였다.

측정항목으로는 전도도, 양극 소모량, pH, NO_3^- -N 농도이며, pH는 pH meter(Orion 720A)를 사용하였고, 질산성 질소(NO_3^- -N)분석은 ion chromatography(Young Lin Instrument CTS30)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단일 반응기 실험

3-1-1. 동일전극에 대한 실험

산화전극과 환원전극을 동일한 전극판으로 사용하였을 때의 질산성 질소 제거효율은 Fig. 3에 나타내었다. 대상시료 농도는 100 mg NO_3^- -N/L이고 운전조건은 전류밀도, 반응시간 각각 400 A/m², 60 min 이었다. 주입한 sulfamic acid와 Zn는 각각 0.7, 0.2 g 이었다.

우선 단독전기공급을 실시한 경우 Zn 전극을 제외한 나머지 5종의 전극에서 질산성 질소 제거효율이 15% 미만임을 알 수 있었다. Sulfamic acid와 Zn을 주입한 전기화학적 처리의 경우 전극판이 Ti, SUS304, Ni, Fe에서는 10% 미만의 제거효율을 보이고, Cu 전극에서는 20%, Zn 전극에서는 56%의 질산성 질소 제거효율을 보였다. 그리고 다른 전극에 비해 Zn 전극이 높은 질산성 질소 제거효율을 보였다.

용해성 전극의 경우 문헌[8]에서 언급한 바와 같이 수중으로 용해되는 산화반응(anodic semi-reaction)으로 오염물질을 제거하게 되는데 이번 실험에 사용된 6종의 전극 중 Zn이 다른 전극보다 산화반응(anodic semi-reaction)이 높게 나타났다. 산화전극으로 Fe과 Al을 사용하여 유기물을 제거한 연구에서[9] 제거효율은 약 30~50% 였던 것에 비해 본 연구에서 Zn을 산화·환원 전극으로 사용한 결과 약 50% 이상의 결과를 나타내었다. 이는 철에 비해 Zn의 전극전위가 더 낮았기 때문에 더 큰 환원제 역할을 한 것으로 사료된다[8].

이에 본 연구에서는 동일전극의 경우 Zn-Zn 전극을 선정하였다. 동일 전극을 이용한 전기분해는 산화전극 소모로 인한 처리수의 2차 오염발생과 잦은 산화전극(anode) 교체 문제가 있다. 이를 해결하기 위한 방법으로 전극 소모가 거의 없는 불용성 전극을 사용하여 진행하였다.

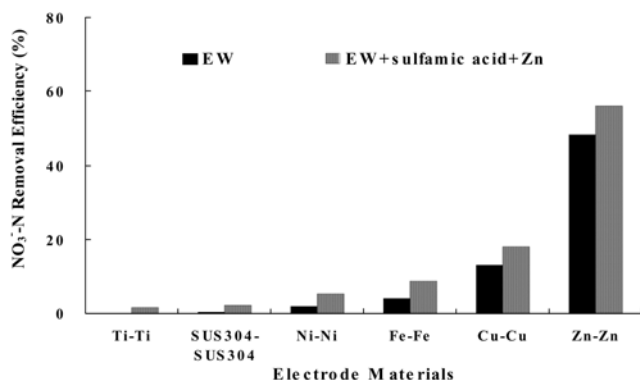


Fig. 3. NO_3^- -N removal efficiency with various electrodes.

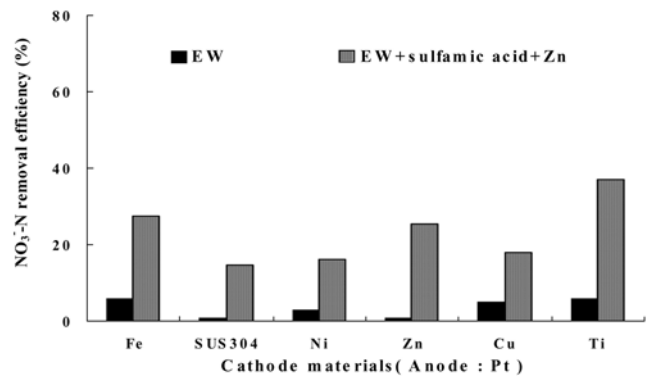
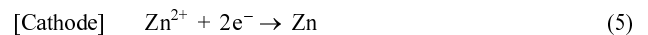
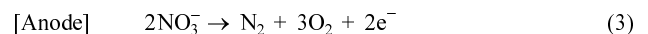
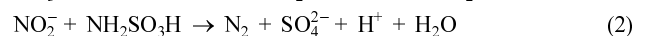
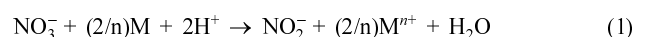


Fig. 4. NO_3^- -N removal efficiency with various cathodes and current densities (Anode: Pt).

3-1-2. 불용성 산화전극(Pt) 실험

100 mg NO_3^- -N/L의 농도에서 산화전극의 소모가 거의 없는 불용성 백금(Pt)판을 사용하여 질산성 질소 제거실험을 진행하였으며, 실험결과는 Fig. 4에 나타내었다. 운전조건은 전류밀도, 반응시간 각각 400 A/m², 60 min이었다. 또한 주입한 sulfamic acid와 Zn는 각각 0.7, 0.5 g 이었다.

실험결과 전류밀도가 400 A/m²인 경우 단독전기공급(EW)만으로 운전하였을 때 10% 미만의 질산성 질소 제거효율을 보였으나, sulfamic acid와 Zn 주입 시 질산성 질소 제거효율이 20~40% 정도로 증가하였다. 그리고 전극판은 Ti > Fe > Zn > Cu > Ni > SUS304 순으로 질산성 질소 제거효율을 나타내었다. 불용성 산화전극(anode)에서는 Pt-Ti 전극이 다른 전극보다 산화반응속도가 빠른 것으로 사료된다. 또한 대상폐수에 해수를 혼합하여 전기적 응집과 전기부상법을 이용한 Szyrkowicz 등[11]의 연구와는 다르게 본 연구에서는 sulfamic acid와 Zn의 직접 산화환원반응과 전기적 산화환원반응을 하게 되며 이에 따른 화학반응 메커니즘은 다음과 같다[12].



결과적으로 불용성 백금(Pt) 전극은 Zn-Zn 전극보다 질산성 질소 제거효율이 낮았지만 산화전극소모에 의한 2차 오염이 적고 주입되는 분말 Zn의 회수가 용이한 장점이 있다.

3-2. pH, 교차전류 등 운전조건의 영향

3-2-1. pH 조절없는 Zn-Zn 전극에 대한 실험

전기화학적 처리공정에서 주입되는 sulfamic acid와 Zn이 질소 제거효율에 어떠한 영향을 주는지 살펴보았다. 우선 동일전극에서 질산성 질소 제거효율이 높았던 Zn-Zn 전극으로 운전하였다. pH를 조절없이 『EW, EW+Zn, EW+sulfamic acid, EW+sulfamic acid+Zn』 운전조건에서 반응시간은 10, 20, 30, 60 min, 전류밀도는 400 A/m², 대상 시료 농도 150 mg NO_3^- -N/L에서 운전하였다. 산화전극과 환원전극을 Zn 전극으로 동일한 전극판으로 사용하였을 때 처리효율은

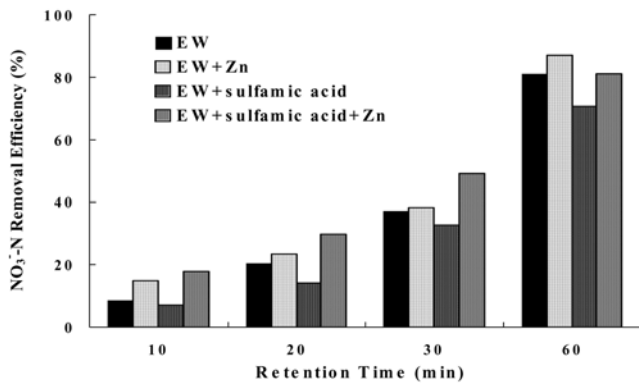


Fig. 5. NO₃-N removal efficiency on different process and retention time (Zn-Zn electrodes).

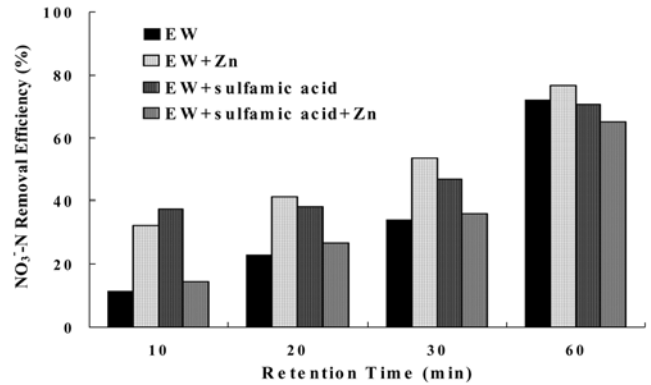


Fig. 7. NO₃-N removal efficiency on different process and retention time (Zn-Zn electrodes, pH = 1.5~2.0).

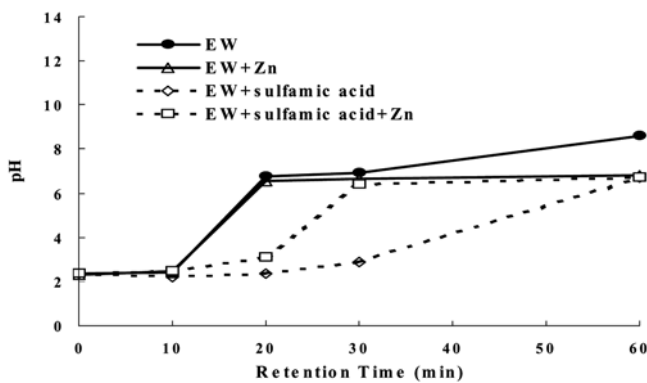


Fig. 6. Variation of pH on different process (Zn-Zn electrodes).

Fig. 5에 나타내었다. 그리고 이후 본문 서술에서는 운전조건을 다음과 같이 『EW→EW, EW+Zn→EW-Z, EW+sulfamic acid→EW-S, EW+sulfamic acid+Zn→EW-SZ』 표현하였다.

반응시간이 지날수록 전체적으로 질산성 질소 농도가 감소되는 것을 볼 수 있었다. 반응시간 10, 20, 30 min 을 살펴보면 EW-SZ에서 높은 질산성 질소 제거효율을 얻게 되었다. 하지만 반응시간이 60 min에서 운전조건 중 EW-Z인 경우 제거효율이 높았으며 운전조건별 제거효율을 살펴보면 EW-Z > EW-SZ > EW-S > EW 순으로 나타났다.

시간에 따른 pH 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 반응시간이 지나면서 pH가 초기 2.0에서 7.0으로 증가하는 경향을 보였는데 이는 sulfamic acid와 Zn을 대상으로 농도와 동일한 몰비로 주입하게 되면 sulfamic acid가 용해되어 수소이온(H⁺)을 공급하게 되기 때문이다[12]. 하지만 식 (1)에 의해 수소이온은 감소하게 되고 이러한 반응으로 pH가 증가하는 것으로 사료된다.

3-2-2. pH 조절시 Zn-Zn 전극에 대한 실험

동일한 조건에서 pH 조절을 위해 1 N H₂SO₄를 주입하여 pH 1.5에서 2.0으로 일정하게 유지시켜주었다. 실험결과는 아래의 Fig. 7에 나타내었다.

실험결과, pH를 1.5~2.0으로 조절한 경우 질산성 질소 제거효율에서 EW-Z의 경우 질산성 질소 제거효율이 높았으나 pH를 조절하지 않은 조건보다는 제거효율은 낮은 결과를 얻었다. 이러한 결과

는 pH 조절시 주입되는 황산에 의해 처리수내 전도도가 확보되고 수소이온(H⁺)을 공급받게 된다[7]. 이로 인해 수소이온의 이동도와 환원속도가 질산염보다 크게 되어 실제 질산성 질소 제거효율이 낮아지는 것으로 사료된다.

이에 질산성 질소 제거효율, pH 조절시 주입되는 시약과 sulfamic acid, 분말 Zn 주입을 고려한 결과 pH 조절하지 않은 조건을 선정하여 전기화학적 처리 실험을 하였다.

3-2-3. 교차전류에 대한 실험

산화전극소모를 줄이고 질산성 질소 제거효율을 높이기 위한 방법 중의 하나로 5분 간격으로 교차하여 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)에 전류를 공급하였다. 교차전류에 의한 실험결과는 Fig. 8에 나타내었다. 질산성 질소 제거효율이 다른 공정들에 비해 낮은 결과를 보였다. 전체적인 산화전극 소모량은 줄어드는 경향을 보였으나 반응시간 60 min 경과 하였을 때 전체적인 질산성 질소 제거효율은 45~70%의 결과를 보였으며, 전극표면에 석출되거나 침전하게 되는 Zn은 교차전류 시 다시 용출되어 반대전극으로 이동하는 것을 보였다.

교차전류에 의한 공정에서 sulfamic acid와 Zn의 직접 산화환원반응과 전기적 산화환원반응은 전극표면과 수용액 상에서 발생하며, 전극표면에 석출되거나 침전하는 Zn은 산화환원반응을 저해하게 되는 것으로 사료된다. 즉 산화전극과 환원전극이 교차되는 과정에서

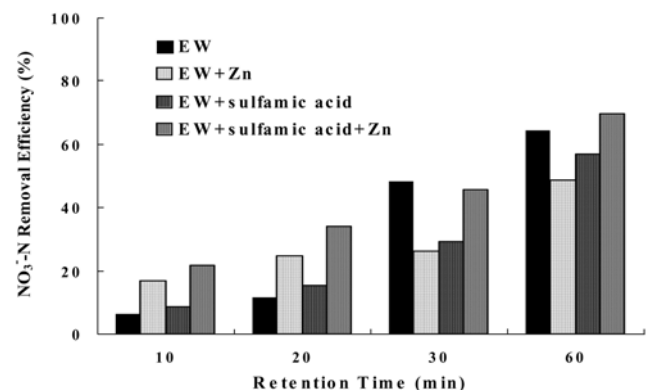


Fig. 8. NO₃-N removal efficiency on different process and retention time (Zn-Zn electrodes, Cross-Currents).

환원 전극에 침착되는 Zn이 순수한 형태가 아닌 complex 형태로 침착되므로 그 반응성이 떨어지는 것으로 사료된다.

3-2-4. 각 영향인자(pH, 교차전류)에 대한 실험결과 비교(150 mg NO_3^- -N/L)

전극조건별 질산성 질소 제거효율에 대한 운전결과와 Zn-Zn의 경우 질소 제거효율은 높았으나 산화전극 소모로 인한 처리수의 2차 오염이 발생하였다. 이와 같이 산화전극 소모를 방지하고 높은 질산성 질소 제거효율을 얻기 위해 불용성 백금을 사용한 실험결과, 산화전극 소모는 거의 없었으나 질소 제거효율이 상대적으로 낮게 나온 것을 볼 수 있었다.

따라서 불용성 전극 사용은 배제하고 질산성 질소 제거효율이 높았던 Zn-Zn 전극에 대한 종합적인 실험결과를 비교하였다. 운전조건별 질산성 질소 제거효율과 소모된 에너지량에 대한 질산성 질소량 $[(\text{Amount of } \text{NO}_3^- \text{ Removal}) / \{ \Sigma(V \times I \times t) \}]$ 결과는 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. 동일전극 Zn에서 pH를 조절하지 않은 경우와 조절한 경우, 교차전류 시 질산성 질소 제거효율에 대한 결과이다. 질소 제거효율은 pH를 조절하지 않은 경우 상대적으로 높은 제거효율을 보였으며, 전체적인 제거효율은 $\text{EW-Z} > \text{EW} > \text{EW-SZ} > \text{EW-S}$ 순으로 나타났다.

에너지소모량에 대한 질산성 질소 제거량은 pH 조절을 하는 운전조건에서 질소 제거량이 높게 나왔다. 이는 pH 조절시 주입되는 1 N H_2SO_4 에 의해 처리수내 전도도 확보로 인한 에너지 소모가 상대적으로 줄어들게 되며 적은 에너지 소모를 의미하게 된다.

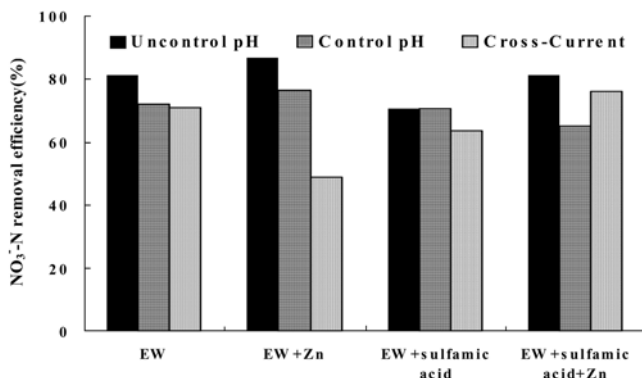


Fig. 9. NO_3^- -N removal efficiency on different process and various conditions (Zn-Zn electrodes).

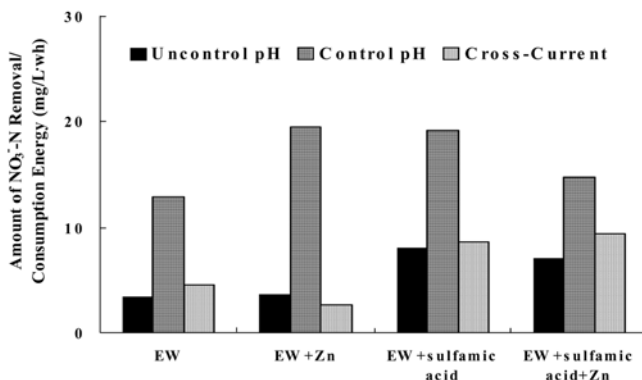


Fig. 10. Amount of nitrate removal/consumption energy on different process and various conditions (Zn-Zn electrodes).

본 연구의 목적은 추가적인 주입 약품이 없고 전극 종류와 전류 밀도, 운전시간에 의한 높은 질산성 질소 제거효율을 얻기 위함이다. 그러므로 pH 조절에 사용되는 추가적인 주입시약과 질산성 질소 제거량을 보면 최적 운전조건은 pH 조절없이 Zn-Zn 전극을 사용한 경우가 되며, 이 방법을 고농도인 500, 1,000 mg NO_3^- -N/L 처리에 적용시키기로 하였다.

3-3. 고농도 질산성 질소 폐수의 처리

이 실험의 조건은 질소 제거효율이 높게 나왔던 동일 전극판 Zn-Zn으로 운전하고, 반응시간은 60 min, 전류밀도는 400, 800, 1,200 A/m^2 으로 하였다. 그리고 EW와 EW-Z, EW-SZ의 운전조건에서 대상시료 농도 500, 1,000 mg NO_3^- -N/L에 대한 질산성 질소 제거 실험을 하였다.

3-3-1. 500 및 1,000 mg NO_3^- -N/L에서 Zn-Zn 전극에 대한 실험

고농도인 500, 1,000 mg NO_3^- -N/L에서 전류밀도별 질산성 질소 제거효율을 아래의 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. 전류밀도가 증가할수록 질산성 질소 제거효율이 증가하게 된다. 그리고 질산성 질소 농도가 증가할수록 질산성 질소 제거효율은 감소하게 되지만 제거되는 양은 증가하게 된다. 본 실험에서 전류밀도의 증가는 중간생성물의 생성속도를 증가시키고 이에 따른 오염물질 제거효율이 증가한다는 연구[9, 13]와는 다르게 살펴볼 수 있다. 이는 제거 대상물질이 중간생성물에 의해 응집, 침전되는 과정과는 다르게 직접 산

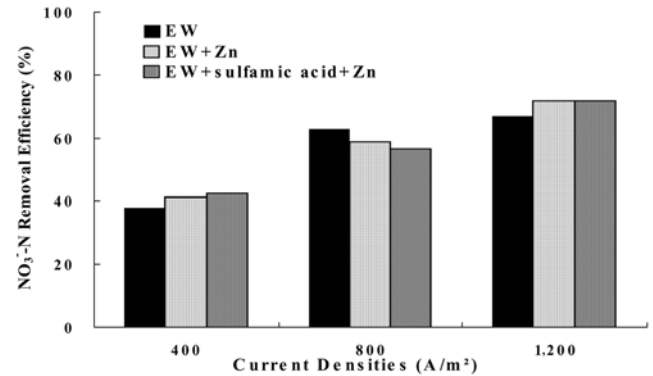


Fig. 11. NO_3^- -N removal efficiency on different process and various current densities (Nitrate concentration : 500 mg NO_3^- -N/L).

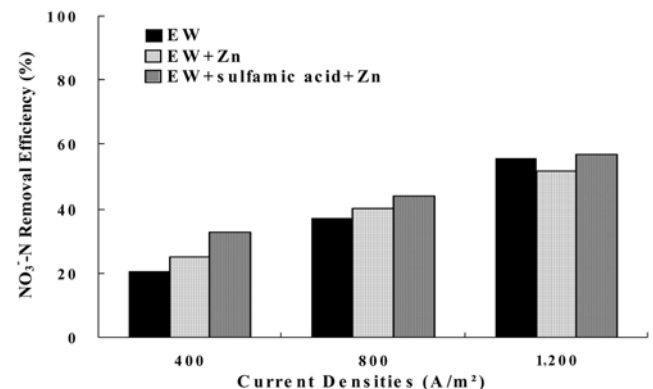


Fig. 12. NO_3^- -N removal efficiency on different process and various current densities (Nitrate concentration : 1,000 mg NO_3^- -N/L).

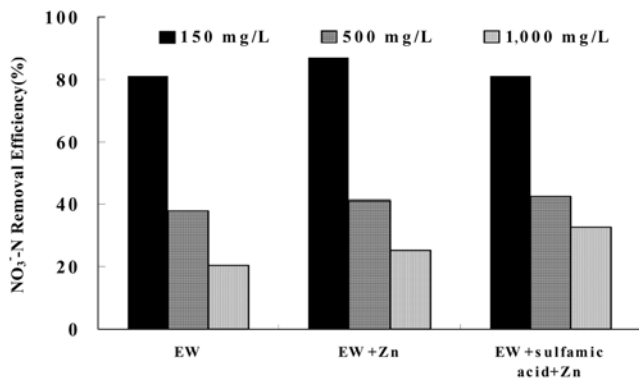


Fig. 13. NO₃⁻-N removal efficiency on different process and various nitrate concentration (Nitrate concentration: 150, 500, 1,000 mg NO₃⁻-N/L).

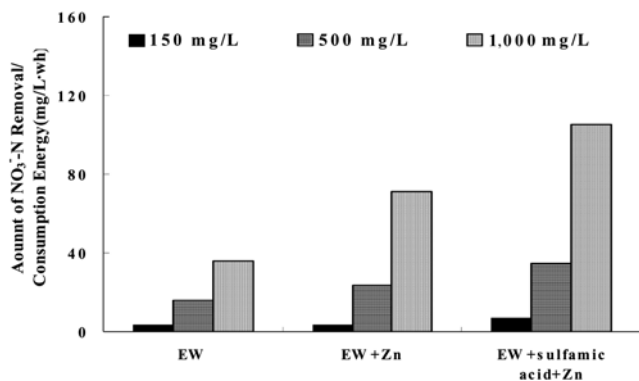


Fig. 14. Amount of nitrate removal/consumption energy on different process and various nitrate concentration (Nitrate concentration: 150, 500, 1,000 mg NO₃⁻-N/L).

화환반응으로 질산성 질소를 제거하기 때문이다.

대상시료 농도 500 mg NO₃⁻-N/L에서 질산성 질소 제거효율은 38~72% 정도이고, 1,000 mg NO₃⁻-N/L에서 20~57%의 전류밀도별 질소 제거효율을 보였다. 또한 실험방법별(EW, EW-Z, EW-SZ) 질산성 질소 제거효율은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

3-3-2. 질소 제거효율과 에너지 소모량

동일한 Zn-Zn 전극 실험에서 대상시료 농도 150, 500, 1,000 mg NO₃⁻-N/L에 대한 질산성 질소 제거효율과 에너지소모량에 대한 질산성 질소 제거량 결과는 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다.

실험결과 각 운전조건에서 질산성 질소 농도가 증가할수록 질소 제거효율은 낮아지는 경향을 볼 수 있으나 에너지소모량에 대한 질산성 질소 제거량은 증가하게 되는 것을 보였다. 이는 동일 에너지소모 시 대상시료가 저농도 보다 고농도에서 질산성 질소가 제거되는 양이 많은 것으로 나타났다. 질산성 질소 제거효율은 저농도에서 높을 수 있지만 전해질이 많은 고농도에서 에너지 효율이 높게 나타난다는 것을 의미한다[14].

단일 공정에 의한 실험으로는 산화전극소모와 불용성 산화전극시 질산성 질소 제거효율, 전류밀도, pH 조절, 에너지소모량, 그리고 공정별 sulfamic acid와 Zn 주입량 등 여러 가지 원인으로 인해 90% 이상의 질산성 질소 제거효율을 얻지 못하였다. 앞선 실험결과들을

Table 1. Operating conditions of multi-step electro-chemical treatment

Conditions	
Nitrate conc. (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	150
Current density (A/m ²)	200, 400, 800, 1,200
Total retention time (min)	60
Anode-Cathode	Zn - Zn, Pt - Ti, Pt - Zn
sulfamic acid (g)	1.0
Zn (g)	-

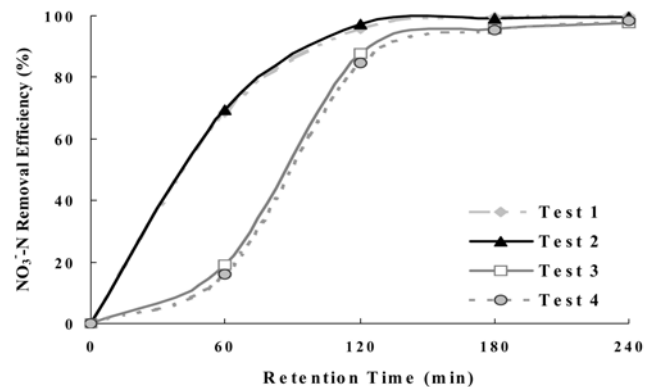


Fig. 15. NO₃⁻-N removal efficiency on several test process in various current densities and retention time.

바탕으로 질산성 질소 제거효율이 높았던 pH 조절 없이 Zn-Zn 전극과 Pt-Ti 전극 공정들을 여러 단계로 혼합한 다단계 공정에 의한 전기화학적 처리 실험을 하였다.

3-4. 다단계 공정에서 질산성 질소 폐수의 처리

다단계 전기화학적 처리 실험에서는 앞선 실험(Fig. 4, Fig. 5)에서 질산성 질소 제거효율이 높게 나온 전극을 선정하였다. 그리고 운전조건은 아래의 Table 1에 나타내었다.

다단계에 의한 질산성 질소 제거효율 결과는 Fig. 15에 나타내었다. Test 1과 Test 2에서는 초기 반응시간 60 min 동안 높은 전류밀도에 의해 질산성 질소 제거효율이 70% 정도를 보였으며 반응종료 240 min에서는 대부분의 질산성 질소가 제거되었다. Test 1과 Test 2에서는 초기 질소 제거효율이 높게 나왔지만 Zn-Zn 전극 공정이 후단에 위치하여 산화전극 소모로 인한 처리수의 2차 오염이 발생하였고 용출성 산화전극의 산화작용에 의해 각 반응공정마다 전극 교체[14]를 실시하였다.

Test 3과 Test 4의 1단계는 낮은 전류밀도의 Zn-Zn 전극으로 산화전극 소모량을 줄이고 2단계 이후는 sulfamic acid만을 주입하고 소모된 Zn전극을 회수하여 분말Zn 주입을 생략한 산화환원공정으로 실험하였다.

실험결과, Test 3과 Test 4는 반응시간 60 min 동안 낮은 전류밀도로 인해 낮은 질산성 질소 제거효율을 보였으며, 120 min 경과 시 전류밀도의 증가로 급격하게 질소 제거효율이 증가하는 경향을 보였다. 반응종료 240 min에서는 대부분의 질산성 질소가 제거되었다.

Test 3과 Test 4에서는 질산성 질소 제거효율도 95%의 결과를 얻었고 회수된 Zn의 재이용 가능성을 높였으며 처리수의 2차 오염도 없었다. 하지만 다른 공정에서는 높은 전류밀도와 에너지소모량 증

가, 산화전극 소모로 인한 2차 오염발생 등의 문제점이 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 전기화학적 처리를 통한 질산성 질소 저감에 대한 최적의 공정으로 Test 4를 선정하였다.

4. 결 론

NO_3^- -N의 농도가 100, 150, 500, 그리고 1,000 mg/L인 시료를 산화전극과 환원전극의 종류를 변화시키면서 전기화학적으로 처리한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 전극판의 재료를 달리 한 100 mg NO_3^- -N/L 질산성 질소 제거 실험에서 Zn-Zn 전극은 56%의 질산성 질소 제거효율을 보였으며, 불용성 산화전극인 백금(Pt)에 대한 실험결과 Pt-Ti 전극에서 38%의 질산성 질소 제거효율을 나타내었다.

(2) 150 mg NO_3^- -N/L의 질산성 질소 함유시료를 대상으로 pH 조절 유무, 교차전류 적용, 불용성 산화전극 사용 등을 검토한 결과, pH 조절없이 Zn-Zn전극을 사용하며 교차전류공급을 하지 않은 공정을 최적운전조건으로 선정하였다.

(3) 고농도인 500, 1,000 mg NO_3^- -N/L 시료를 대상으로 전류밀도를 변화시켜가며 질산성 질소 제거효율을 살펴본 결과 질산성 질소 농도가 증가할수록 제거효율은 감소하는 경향을 보인 반면, 에너지소모량에 대한 제거효율을 살펴본 결과 고농도에서 제거되는 질소량이 높은 경향을 보였다.

(4) 단계별 사용전극과 전류밀도를 달리한 다단계 질산성 질소 제거 실험결과, 『Zn-Zn (200A/m²)→Pt-Zn (800A/m²)→Pt-Zn (400A/m²)→Pt-Zn(200A/m²)』의 단계로 진행시킨 경우가 처리수의 2차 오염이 없었고, 질산성 질소를 95% 이상 효과적으로 제거함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업자원부가 지원하는 인하대학교 서해연안환경연구센터의 2005년도 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Lee, H. R., *Surface engineering*, 1st Ed., hyung seoul, Seoul, 401-429(1999).

- Gray, N. F., *Drinking Water Quality*, John Wiley & Sons Inc., New York, 120-122(1994).
- Tchobanoglous, G. and Burton, F. L., *Wastewater Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 3-21(1991).
- Reynolds, T. D. and Richards, P. A., *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*, 2nd ed., PWS, Boston, 327-349(1996).
- Sim, J. H., Seo, H. J., Cho, K. M. and Shim, J. K., "Ion Exchange and Electrowinning Studies on Recycling of High-Concentration Nitric Acid Etching Waste Solution," *Kor. Soc. Env. Eng.*, **26**(6), 675-681(2004).
- Shin, H. S., Kim, S. H., Jun, Y. K., Kim, S. D. and Kim, Y. K., "Effect of Electrolysis with Inorganic Coagulant on COD_{Cr} Removal of Sewage," fall Conference on Environmental Engineering, Nov, Gongju(1998).
- Kim, S. D., Yoon, J. L., Park, J. S. and Choi, Y. K., "Optimal pH of Electrolysis System for Removing COD of sewage," fall Conference on Water Quality, Nov, Gwangju(1997).
- Chiang, L. C., Chang, J. E., and Wen, T. C., "Indirect Oxidation Effect in Electrochemical Oxidation Treatment of Landfill Leachate," *Wat. Res.*, **29**(2), 671-678(1995).
- Tsai, C. T., Lin, S. T., Shue, Y. C. and Su, P. L., "Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills," *Wat. Res.*, **31**(12), 3073-3081(1997).
- Baek, W. G. and Park, S. M., *Electrochemistry: Science and Technology of Electrode Processes*, Chung Moon Gak, Seoul, 341-348(2003).
- Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J. and Zilio-Grandi, F., "Application of Electrochemical Process for Tannery Wastewater Treatment," *Toxicol. Environ. Chem.*, **44**(3), 189-202(1994).
- U. S. Department of Energy's Los Alamos National Laboratory, <http://www.lanl.gov>, February(1999).
- Chiang, L. C., Chang, J. E. and Tseng, S. C., "Electrochemical Oxidation Pretreatment of Refractory Organic Pollutants," *Wat. Sci. Tech.*, **36**(2), 123-130(1997).
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. and Cocke, D. L., "Electrocoagulation-Science and Applications," *J. Hazardous Materials*, **B84**(1), 29-41(2001).