

수용액에서 질산성 질소의 전기화학적 환원거동

박정길¹⁾, 전치중²⁾, 이철경¹⁾

¹⁾ 금오공과대학교 신소재시스템공학부

²⁾ (주) AMT 기술연구소

Electrochemical Reduction of Nitrate Ion in an Aqueous Solution

J.-K. Park¹⁾, C. J. Jeon²⁾, and C. K. Lee¹⁾

¹⁾ School of Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology

²⁾ AMT Lab

요약문

전기분해법을 이용하여 수용액 중의 질산성 질소의 환원거동에 대한 연구를 통하여 수용액 중의 질산 함량을 제어하는 연구를 수행하였다. 촉매전극을 채택한 복극전해조에서 30분의 조업에 질산 100ppm 이하의 저농도 용액은 70%, 300ppm 이상의 고농도의 경우는 90% 까지 질소를 용이하게 제거할 수 있었다. 초기 질소농도가 증가하면서 한계전류밀도도 크게 증가하였으며, pH가 감소할수록 환원전류가 증가하였다. 그리고 수용액의 pH는 질소 환원 반응기구에 큰 영향을 주는 것으로 판명되었으며, 산성에서는 질소형태로 중성 혹은 염기성에서는 암모니아 형태로 환원되는 것으로 추정된다.

keywords: Nitrogen, 제거, 전기분해, 복극전해조

1. 서론

강, 호수과 바다에서 수질중 질소성분은 부영양화를 초래하고 녹조를 발생시키는 주요인이다. 적조가 발생할 가능성이 있는 농도는 총질소 0.5ppm이상, 총인 0.03ppm 이상으로 매우 민감한 오염원이다. 또한 지하 유출하여 지하수를 오염시켜 인간이 음용 하는 경우 청색증(blue baby syndrome) 또는 암 유발하는 원인이 되기도 한다.

국내에서도 이러한 수질오염을 원천적으로 해소하기 위하여 수질환경보전법을 강화하여 2003년부터 시행하고 있는데, 주요 내용은 총질소 허용기준을 청정지역은 30ppm 이하로 그리고 특례지역은 60ppm 이하로 하며, 단속 대상시설을 전국의 모든 지역, 모든 폐수 배출 업소로 확대하였다. 2000년 환경부가 추산하는 질소 배출 업체 수는 10,000여 업체에 이르며, 기준 초과 업체는 1,170여 업체로 추정하고 있다.[1]

나날이 심각해지고 있는 환경문제에 발 맞추어 여러 가지 방법으로 질소를 제거하는 연구를 수행하고 있다. 대표적인 예로서 이온교환법, 막 분리법, 증발농축법 등의 물리적인 방법과 약품처리에 의존하는 화학적 처리법, 오존, 과산화수소, Fenton 산화, 자외선, 광촉매 등을 이용한 물리화학적 제거방법 그리고 생물학적 방법이 있다.[2]

이온교환은 경제적인 관점에서 가능하나 분리되어 처리되어야 할 SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻와 같은 음이온들이 다량 녹아 있는 경우 처리가 쉽지 않다. 막 분리에 의한 제거는 막이 상당히 고가이고 침전물에 의한 막의 막힘 현상에 의해 자주 조업이 중단되는 단점이 있다. 증발농축의 경우 에너지의 소모가 많은 단점이 있다. 또한 이러한 물리적 방법은 질소의 원천제거가 아닌 농축과정이므로 농축액의 재처리가 별도로 필요한 단점이 있다.

금속 분말의 첨가에 의한 질소의 처리는 투입량이 너무 많아 질소제거 후 금속이온의 제거 공정이 필요하며, pH 등의 폐수 성상에 크게 의존하는 단점이 있다.

또한 대량 처리에 용이한 생물학적 처리법은 설치 면적이 크고 설비 비용이 많이 들며, 운전 조건(pH, 폐수의 종류)이 까다롭고 반응시간이 긴 단점이 있다. 또한 추가 탄소원 투입에 따른 COD 증가 요인 제공되고 다량의 슬러지 발생하며, 특히 중금속 함유 폐수의 처리효율이 저조하며, 미생물 사멸 우려와 미생물 비용 증가도 실용화를 막는 큰 걸림돌이다.

국내의 영세적인 폐수 발생 업체의 경우 운전이 용이하며, 설치 및 운전비용이 적게 드는 기술을 필요로 하고 있으며, 환경선진국에서 개발되고 있는 전기화학, 전기자기력, 플라즈마 등을 이용한 폐수의 처리에 큰 기대를 걸고 있다.

그러나 용액중 질소는 성상이 복잡하고 산화/환원 반응기구가 어려워 산화-환원 반응의 촉매작용으로 질산성 질소를 N_2 가스나 암모니아로 환원시키는 방법은 큰 설비 및 운전비용이 필요 없는 대신에 성상에 맞는 전해설비의 설계 및 운전이 많은 기술을 요하는 단점이 있다. 그러나 산화-환원을 이용한 환원방법은 환원 목적물을 얻는 과정에서 폐기물의 발생 없이 폐수로부터 질산성 질소를 빠르게 제거가 가능하다는 점이 장점이고 저렴한 가격과 설비의 소형화가 가능하다.

본 연구에서는 전기화학적 방법에 의하여 수용액중 질소를 환원 제거시킬 때 전해기술을 추적하고 환원반응기구를 규명하고자 하였다. 또한 질산성 질소의 환원에 선택성이 있는 촉매전극을 개발하고 전해반응을 효율적으로 이루도록 하는 전해조의 설계 및 운전에도 다른 목적이 있다. 특히 음극/양극을 교대로 사용하는 복극전해조를 사용함으로써 폐수가 전해조 내에서 유입과 유출을 반복하면서 질소의 농도를 줄이거나 최종적으로 제거, 다른 형태의 인체에 무해한 생성물로 전환시키고자 하였다.

2. 실험

1) 기초실험

전극재질 및 전해조건에 따른 질산성 질소의 환원 거동 조사를 위하여 기초실험을 하게 되는데, 음극에는 구리 회전 원판 전극을 만들었는데, 그 이유는 실험시에 rotating을 용이하게 하고 전극의 흔들림을 줄일 수 있는 장점이 있기 때문이다. 양극에는 유리질 흑연, 기준전극으로 표준 calomel 전극을 사용하였다. 전해액으로는 $NaNO_3$ 시약으로 질소 100~2000ppm을 조절하고, 필요에 따라 $NaOCl$ 25cc/l를 첨가하였다. 그리고 pH 조절은 염산과 가성소다를 이용하였다. 모든 전해 실험은 EG&G사의 Potentiostat/Galvanostat 273A에 의하여 제어하고 측정하였으며, 0.35V에서 -1.7V까지 전위의 범위에서 동전위와 순환전위주사법(cyclic voltammetry) 실험을 수행하였다. 그리고 교반의 영향을 알기 위한 실험에서는 음극을 회전 원판전극 형태로 제작하여 전극 회전속도에 따른 음극거동을 조사하였다.

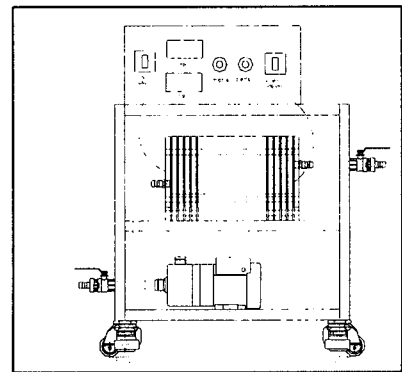


Fig. 1. Schematics of Bipolar Electrolyzer

2) 복극 전해실험

기초실험을 통하여 얻은 전해조건을 이용하여 실제 수용액상에서 질소의 제거 효율을 알아보기 위하여 복극반응기를 이용한 정전류 실험을 수행하였다. 음극의 재료로는

glassy carbon, 양극의 재료로는 platinized Pt을 사용하였으며, 두 전극은 절연막 양면에 부착하는 방식을 취하였다. 대략적인 복극반응기의 구조는 Fig.1과 같으며, 이 실험에서는 1 liter 전해액을 순환을 시키면서 시간에 따른 효과를 조사하였다.

3) 분석

용액중의 질소 성분의 측정은 자외선 흡광 광도법을 이용하였다. 일단 채취한 용액을 파라 필름으로 봉하여 분석시까지 공기와의 접촉을 최소화하였다. 질산성 질소의 표준용액을 이용해서 검량선을 측정한 뒤 측정시료 25ml씩을 취하여 표준용액 전처리방식과 동일하게 염산 5ml를 투입하고 회석한 후 자외선 흡광 광도법을 이용하여 분석을 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1) 초기 질소 농도의 영향

질산성 질소의 환원거동을 살펴보기 위하여 초기 pH는 11.5에서 NO_3^- 의 농도가 100, 500, 1000, 2000ppm일 때 각각의 환원거동을 조사하였다.(Fig. 2) 초기농도에 따른 분극곡선을 보면 농도의 증가에 따라 전류밀도가 순차적으로 증가한 것을 볼 수 있다. 그리고 한계 전류밀도 구간이 두 곳에서 발생하는 것을 볼 수 있으며, -0.25V에서는 NO_3^- 가 NO_2^- 로 전환되는 구간, -0.5V에서는 NO_2^- 가 NH_3 로 전환되는 구간, 그리고 그 이하에서는 수소의 발생 구간으로 추정된다. 결론적으로 초기농도가 증가하면서 환원전류도 같이 증가하며, 한계 전류밀도도 크게 증가함을 볼 수 있으며, 구리전극에서는 아주 작은 음극과전압(-0.2V)에서도 질소의 환원이 이루어짐을 볼 수 있다.

2) pH의 영향

pH는 질소의 존재상과 산화/환원 반응기구에 큰 영향을 미치는 중요한 변수로 산성과 중성, 염기성일 때 각각의 분극곡선을 특정하여 Fig. 3에 도시하였다. 분극곡선을 보면 pH가 감소할수록 환원전류가 증가함을 볼 수 있다. 그리고 산성용액에서는 -0.25V에서 한계전류밀도가 나타나며, 알칼리에서는 -0.25V와 -0.7V에서 한계전류밀도가 나타난다. 따라서 산성에서는 한 단계의 환원이 알칼리에서는 뚜렷한 두 단계의 환원 과정이 있다고 볼 수 있으며, 이는 용액의 pH에 따라 질소의 환원거동은 각각 다른 기구에 의하여 이루어짐을 의미한다.

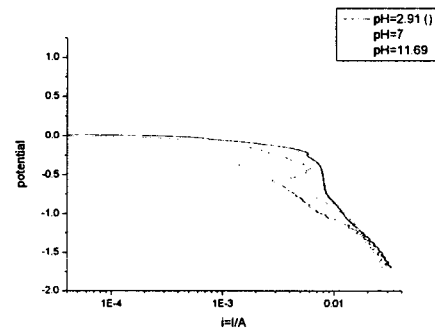
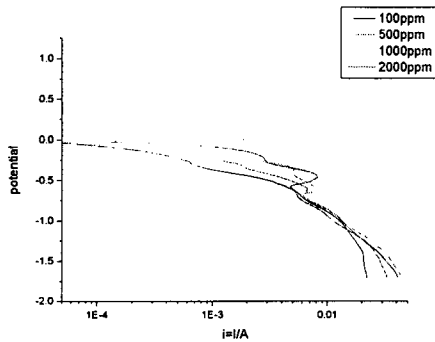


Fig. 2. Effects of concentration on reduction of nitrate ion

Fig. 3. Effects of pH on reduction of nitrate ion($\text{NO}_3^- = 1000\text{ppm}$)

3) NaOCl의 역할

Fig. 4는 질소 환원에 염소이온이 미치는 영향을 알아보기 위한 실험으로써 NaOCl을 첨가한 용액과 첨가하지 않고 증류수로만 만든 용액을 비교한 분극곡선이다. 두 분극곡선을 비교해 볼 때 Cl가 질소의 환원에 큰 영향을 주는 것으로 판단되어, 순화전위주사법에 의한 반응기구에 대하여 조사하였다.

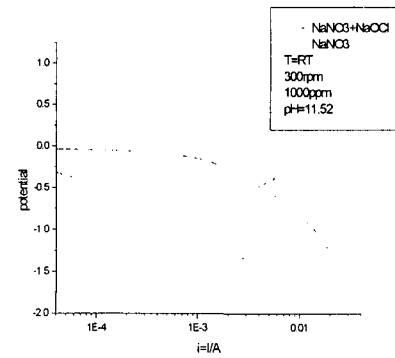


Fig. 4. Effects of NaOCl on reduction of nitrate ion.

4) 질소환원 반응기구

질소의 전기화학적 환원 반응기구를 알아보기 위하여 순환전위 실험을 수행하였다. 전위구간은 0.2V에서 -1.4V로 하였으며, 주사속도는 30mV/s이로 하였다. Fig. 5는 초기 질소농도에 따른 순환전위 결과

이며, 질소농도에 따라 환원거동이 다름을 볼 수 있는데, 이는 질산성 질소가 농도에 따라 다른 중간상들이 나타남을 의미한다. 저농도에서는 하나의 중간상이 나타나며, 비가역적인 반면에 고농도에서는 2개 이상의 중간상이 존재하며, 특정 중간상은 가역적임을 볼 수 있다.

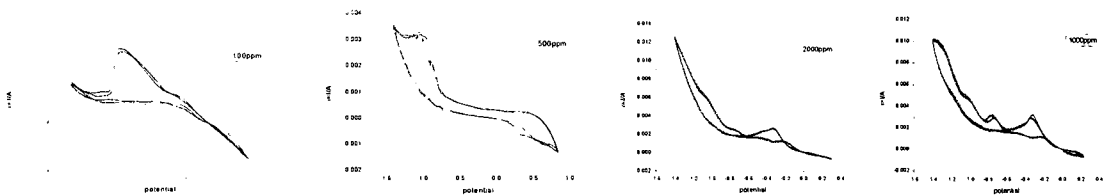
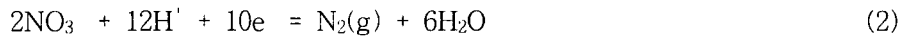
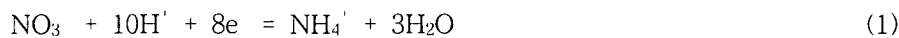
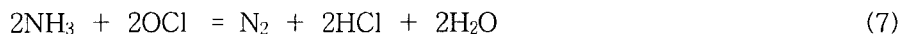
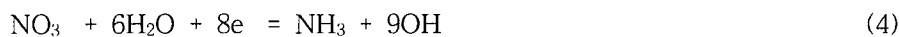


Fig. 5. Cyclic voltammograms for Cu with variation of nitrogen concentration.

이상의 기초실험 결과로부터 질소의 환원 기구를 살펴보면 폐수가 산성일 경우에 질산성 질소(NO_3^- -N)는 식 (1)과 식 (2)에 의해서 반응이 진행되며, 특히 식 (1)에 의거한 반응이 주가 되어 암모늄이온(NH_4^+ -N)이 형성되면서 pH는 상승하게 된다. 또, 암모늄이온(NH_4^+)과 수용성 암모니아(NH_3)는 pH=7(중성)에서 식 (3)과 같이 평형관계를 유지하며, 산성일수록 반응은 좌로 이동하며 알칼리성일수록 우로 이동하게 되므로, 전기분해가 진행되면서, pH가 상승하면서 암모늄이온(NH_4^+)은 수용성 암모니아(NH_3) 형태로 전환하게 된다.



폐수가 중성 또는 알칼리성일 경우는, 질산성 질소(NO_3^- -N)는 식 (4)와 식 (5)의 반응에 의거하여 환원되는데, 식 (4)에 의거한 반응이 주가 되며, 이때 수용성 암모니아(NH_3)가 형성되면서 OH가 생성되므로 pH는 상승하게 된다. 질산성 질소가 암모니아로 환원되면서 거치는 중간 상인 아질산성 질소(NO_2^- -N)는 식 (6)에 의거하여 수용성 암모니아로 환원된다.



결론적으로 말해, 폐수의 초기 pH가 산성일 경우에 식 (1)에 의거한 반응이 진행되다가

pH가 상승하여 중성에 도달하면 환원기구가 바뀌어서 식 (4)에 의한 반응이 진행되게 된다. 폐수의 pH가 중성과 알칼리성으로 전환됨에 따라 폐수내에 존재하는 Cl⁻ 성분은 차아염소산 (OCI⁻) 형태가 안정하게 되며, 이 조건에서 식 (7)에 의거하여 수용성 암모니아는 최종질소 (N₂) 가스로 변환되어 대기중으로 방출하게 되기 때문에 폐수내의 총 질소 농도는 감소하게 된다.[3]

5) 복극 반응 결과

전해실험방법으로 정전류 실험을 하게 되는데, 모델 실험에 의하여 최적조건을 도출한 다음 이를 실제 도금폐수에 적용한 것으로써, 총 질소가 110ppm인 도금폐수에 복극반응기에 의해 질소제거 실험을 한다.(Fig.6)

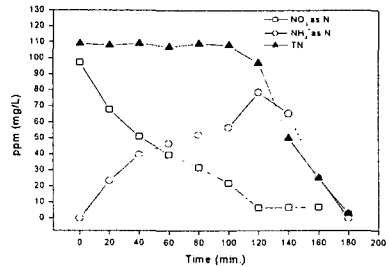


Fig. 6. Nitrogen removal from a synthesized solution by the bipolar electrolyzer

반응 초기 질산성 질소는 감소하고 암모니아성 질소가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 산성에서 질산성 질소가 암모니아성 질소로 전환됨을 의미하며, 반응이 진행되다가 pH가 상승하여 중성이나 알칼리성으로 전환되면 폐수내에 존재하는 Cl 성분은 차아염소산이온 형태가 안정하게 되어 수용성 암모니아는 최종 질소 가스로 변환되어 대기중으로 방출되면서 폐수내의 총 질소 농도는 감소하게 된다.

도금 폐수의 전해거동을 알아보기 위하여 복극 전극 반응기를 이용하여 업체별로 실험을 수행하였으며, 국내 도금업체 3곳을 대상으로 하였으며, 도금폐수의 성상은 Table 1과 같다. 도금 폐수의 전해거동을 위의 모델실험 조건과 유사하게 수행하여 시간에 따른 질소의 농도를 측정하여 Fig. 7에 도시하였다.

Table 1. Characteristics of 2 typical plating waste water.

구 분	초기 pH	초기 전도도 (ms)	초기 TN (ppm)	폐수 성상	1일폐수 발생량
A사	~7	27~31	70~120	주로 질산성 질소 폐수	50~70ton
B사	~7	~27	85~123	주로 질산성 질소 폐수	80~100ton
C사	~7	~30	260~360	질산성 질소와 암모니아성 질소의 혼합 폐수	40~70ton

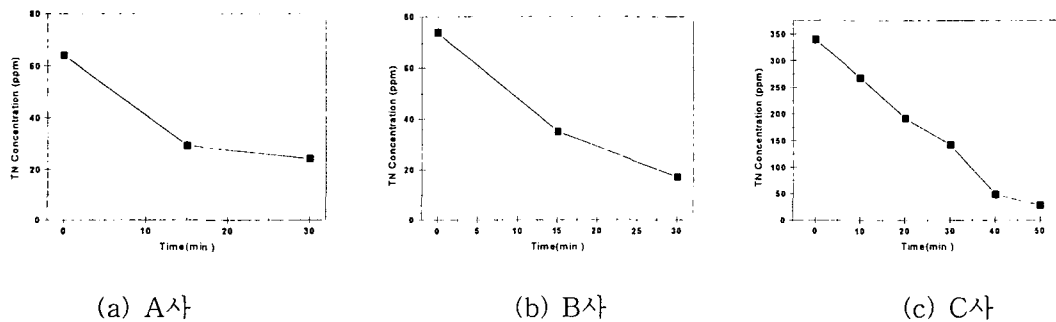


Fig. 7. Nitrogen removal from the waste water by the bipolar electrolyzer

중성이고 초기 질소농도가 60-80ppm 정도인 A와 B사의 경우 전해시간 30분에 20ppm 내외로 낮출 수 있음을 볼 수 있고 환경기준치 이하로 전해법으로 가능함을 확인하였으며, 중성이며, 초기농도가 340ppm인 C사의 경우 전해시간 30분에 30ppm내외로 낮출 수 있는 것을 봤을 때 환경기준치 이하로 전해법을 사용하여 총 질소의 농도를 낮출 수 있음을 확인하였다.

조업 중 일부 500ppm 이상의 고농도 폐수가 배출되는 경우, 전해시간을 늘리거나 통전 전류를 증가시키는 방법으로 총 질소 함량을 기준치 이하로 낮출 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

환경에 대한 관심이 커지면서 용액중의 질소의 제거가 사회적인 문제로 대두되고 있다. 도금폐수의 총질소 함량을 제어하기 위하여 본 연구에서는 전기분해법을 이용하여 수용액중의 질산성 질소의 환원거동을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 촉매전극을 채택한 전기화학적 환원법에 의하여 수용액상에서 총질소 100ppm 정도의 질산성 질소를 효과적으로 제거할 수 있었다.
- 2) 초기 질산농도가 증가하면서 환원전류도 같이 증가하며, 한계전류밀도도 크게 증가하였다. 용액의 초기 pH가 감소할수록 환원전류가 증가하였고 pH는 질소 환원반응기구에 큰 영향을 주는 것으로 판명되었으며, 산성에서는 질소형태로 중성 혹은 염기성에서는 암모니아 형태로 환원되는 것으로 추정된다.
- 3) 기초실험으로 얻은 최적조건에서 국내 전형적인 3 가지 도금폐수에 대하여 질소제거 실험을 수행한 결과 30분의 조업에 저농도는 70%, 고농도의 경우는 90%까지 질소를 용이하게 제거할 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] 표면처리저널, 2003. 6. 20. p2
- [2] J.W. Peel, K.J. Reddy, B.P. Sullivan, J.M. Bowen, "Electrocatalytic reduction of nitrate in water," Water Research, Vol 37, Issue 10, 2003, 2512-2519.
- [3] J.C. Fanning, B.C. Brooks, D.A. Pelletier, J.A. Wadford, "The reduction of nitrate and nitrite ions in basic solution with sodium borohydride in the presence of copper(II) ions", Inorganica Chimica Acta, Vol 310, Issue 1, 2000, 115-119