

비소모성 Anode(산화전극)를 이용한 질소 제거 최적화

김현상^{1,2}, 김영희^{1*}

¹호서대학교 벤처대학원 융합공학과

서울특별시 남부순환로 2497

²쥬더오포

경기도 성남시 분당구 방아로 16번길 11

(2022년 7월 6일 접수; 2022년 8월 25일 수정본 접수; 2022년 9월 5일 채택)

Optimization for Removal of Nitrogen Using Non-consumable Anode Electrodes

Hyunsang Kim^{1,2} and Younghee Kim^{1*}

¹Department of Convergence Engineering, Graduate School of Venture, Hoseo University

2497, Nambusunhwan-ro, Seocho-gu, Seoul, Republic of Korea

²The Ofour Co. Ltd 11, Banga-ro 16beon-gil, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea

(Received for review July 6, 2022; Revision received August 25, 2022; Accepted September 5, 2022)

요 약

폐수 중 질소를 제거하기 위한 전기화학적 방법 중 전극의 소모를 최소화하기 위하여 비용해성 전극인 DSA 전극을 anode(산화전극)로 사용하면서, 최적 cathode(환원전극) 도출 및 운전조건 최적화를 위한 연구를 수행하였다. 다양한 전극을 cathode(환원전극)로 사용하여 실험한 결과, 용액 중 Cl 존재시 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 제거율이 가장 높으면서 부산물인 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 농도가 가장 낮게 나타난 Brass(황동)가 최적 전극으로 선정되었다. 전류밀도에 따른 영향을 조사하였을 때, 초기 질산성 질소의 농도가 50 mg L^{-1} 의 조건에서, 최적 전류밀도는 15 mA cm^{-2} 이었고, 그 이상의 전류밀도는 제거율에 큰 영향을 주지 못하였다. 전해물질(Na_2SO_4 와 NaCl) 및 반응시간에 따른 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 제거 및 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 잔류량을 조사하였을 때, 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 초기 농도 50 mg L^{-1} , 전류밀도 15 mA cm^{-2} 의 조건에서 90분 반응 시 Na_2SO_4 과 NaCl 을 각각 1.0 g L^{-1} , 0.5 g L^{-1} 혼합하였을 때, 질산성 질소의 제거율은 약 48%였고 암모니아성 질소는 잔류하지 않았다. 전해물질로 NaCl 만 1.5 g L^{-1} 를 사용하였을 때, 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 제거율은 약 55%로 가장 높았고, 암모니아 질소도 잔류하지 않았다.

주제어 : 전기화학적 방법, 질산성 질소, 총 질소, DSA, 최적 cathode(환원전극)

Abstract : Research was conducted to derive the optimal operation conditions and the optimal cathode for using a DSA electrode as an anode to minimize electrode consumption during the removal of nitrogen from wastewater by the electro-chemical method. Of the various electrodes tested as cathodes, brass was determined to be the optimal electrode. It had the highest $\text{NO}_3\text{-N}$ removal rate and the lowest concentration of residual $\text{NH}_3\text{-N}$, a by-product when Cl is present in the solution. Investigating the effect of current density found that when the initial concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ was 50 mg L^{-1} , the optimal current density was 15 mA cm^{-2} . In addition, current densities above 15 mA cm^{-2} did not significantly affect the $\text{NO}_3\text{-N}$ removal rate. The effect of electrolytes on removing $\text{NO}_3\text{-N}$ and minimizing $\text{NH}_3\text{-N}$ was investigated by using Na_2SO_4 and NaCl as electrolytes and varying the reaction times. When Na_2SO_4 and NaCl are mixed at a ratio of 1.0 g L^{-1} to 0.5 g L^{-1} and reacted for 90 min at a current density of 15 mA cm^{-2} and an initial $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration of 50 mg L^{-1} , the removal rate of $\text{NO}_3\text{-N}$ was about 48% and there was no residual $\text{NH}_3\text{-N}$. On the other hand, when using only 1.5 g L^{-1} of NaCl as an electrolyte, the removal rate of $\text{NO}_3\text{-N}$ was the highest at about 55% and there was no residual $\text{NH}_3\text{-N}$.

Keywords : Electro-chemical method, Nitrate, Total nitrogen, DSA, Optimal cathode

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: younghee.km@gmail.com; Tel: +82-2-2059-2354; Fax: +82-2-707-5770

doi: 10.7464/ksct.2022.28.4.309 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 다양한 특성의 폐수들이 배출되고 있으며, 그에 따라 효율적인 폐수처리에 어려움이 증가되고 있다. 특히 질소, 인과 같은 영양염류는 부영양화를 유발시키는 주 원인물질로써 관리의 중요성이 증가되고 있다. 그중 질소는 수중에서 유기질소, 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$), 아질산성 질소($\text{NO}_2\text{-N}$) 및 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 상태로 존재하며[1-3], 하천으로 다량 유입될 경우 부영양화, 연안의 적조 현상, 수중의 용존산소 결핍 등을 유발하며, 특히 적조가 발생할 가능성이 있는 농도는 총질소 0.5 ppm 이상, 총인 0.03 ppm 이상으로 매우 민감한 오염원이다. 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 음용수 중에 높은 농도로 존재하는 경우 건강에 문제를 발생하기 때문에 [4-6], 음용수에서 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 이온의 최대 허용 농도는 세계보건기구(WHO)에 의해 50 mg L^{-1} 로 [7], 미국 환경보호국(USEPA)에 의해 45 mg L^{-1} 로 설정되어 있고 [8], 국내 음용수 수질 기준은 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 0.5 mg L^{-1} , 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 10 mg L^{-1} 이내로 규제하고 있다. 이러한 심각한 오염원의 하나인 질소는 지금까지 주로 생물학적 질화-탈질법을 통해 처리하고 있다 [9]. 그러나, 환경부에서는 2012년부터 총 질소(T-N)의 방류수 수질 기준을 20 mg L^{-1} 이내로 강화하였을 뿐만 아니라 겨울철 완화 적용 기준을 강화하여 동절기에는 처리효율이 감소하는 생물학적 처리만으로는 배출허용기준 이하로 총 질소(T-N)를 처리하기 어려워지고 있다. 최근 이러한 질소의 효율적인 처리를 위해 다양한 기술들이 개발되고 있으며, 특히 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 및 유기질소의 산화 처리를 통해 발생하는 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 처리에 관심이 집중되고 있다. 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 제거를 위해 개발된 물리화학적 처리기술에는 이온교환수지법(ion exchange) [10-13], 역삼투압법(reverse osmosis) [14], 전기투석법(electrodialysis) [15] 등이 있지만, 이러한 방법은 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거하는 것이 아니라 단순 분리하는 기술로, 결국 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)가 농축되어 있는 2차적인 폐수를 발생하는 문제가 있다.

전기화학적으로 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거하는 기술은 질소를 질소가스(N_2)로 변환시켜 제거하는 기술로 질소 자체를 제거하기 때문에 상기한 기술과 같은 질소 농축문제를 해결할 수 있다. Pt [16-18], Rh [18], Ru [19] 등의 귀금속을 포함하여

Cu [20-24], Ni [25], Zn [26,27], Fe [28], Pt/Cu [29], BDD (Boron-doped diamond) [9,29], Al [31] 등 다양한 전극을 활용하여 전기화학적으로 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거하는 연구가 활발히 수행되어 왔으나, 이러한 전극은 전극이 소모되어 일정 기간마다 전극을 교체해 주어야 하며, 특히 Cu, Zn, Ni, Fe 등 일부 금속들은 특정수질유해물질로 지정되어 있어 기준 초과시에는 이를 추가로 제거해 주어야 하는 문제점이 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 최근 불용성 전극인 DSA (dimension stable anode) 전극을 anode(산화전극)로 활용한 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 제거에 관한 연구가 많이 보고되고 있다 [32-38]. Miao Li [32] 등은 Ti/IrO₂-Pt로 구성된 DSA 전극을 anode(산화전극)로 사용하고, cathode(환원전극)으로 Fe, Cu, Ti 등의 전극을 사용하여 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거하는 연구를 수행하였고, Fe > Cu > Ti 순으로 제거율이 높게 나타났다고 보고하였다. David Reyer [34] 등은 Ti/IrO₂로 구성된 DSA 전극을 anode(산화전극)로 사용하고, cathode(환원전극)으로 Ni와 Cu의 비율을 달리한 합금을 사용하여 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거하는 연구를 수행하였고, Cu₇₀Ni₃₀ 비율이 가장 좋은 효율을 나타내었다고 보고하였다. Yimei Zhang [37] 등은 Fe/Cu의 합금을 cathode(환원전극)으로 사용하여 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거하는 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 전극 소모를 최소화하기 위해 불용성 전극인 DSA 전극을 anode(산화전극)로 사용하면서 다양한 전극을 cathode(환원전극)로 사용하여 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 제거 및 부산물인 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 발생을 최소화하기 위한 최적 전극을 선정하고, 선정된 전극 조건에서 전류밀도, 반응시간, 전해물질에 따른 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 및 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)의 거동을 조사하고, 질소 제거율을 계산하여 최적 운전조건을 도출하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장비 및 재료

전기화학적 방법을 통한 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 제거 실험을 위해 투명아크릴을 이용하여 내부 길이가 각 10 cm인 정육면체 반응기를 제작하였다. 반응기 내부에 0.5 cm 간격으로 전극을 설치할 수 있는 홈을 팠고, 하부로부터 1 cm를 띄워서 마그

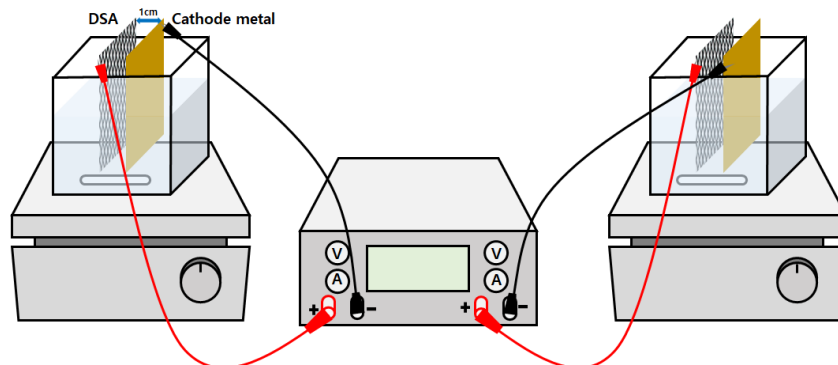


Figure 1. Experiment apparatus for removing nitrate by electro-chemical method

네틱바를 이용하여 교반이 가능하도록 제작하였다. 전극에 직류전류를 인가하기 위해 TOYOTECH 사의 power supply(DP30-05FU)를 사용하였다. <Fig. 1>에 실험장치 개념도를 나타내었다. 산화전극인 DSA에 (+)극을 연결하였고, 환원전극으로 사용한 금속전극에 (-)극을 연결하였으며, 2개의 반응기에 각각 다른 전류 및 전압을 설정하여 각각 실험을 수행하였다. 실험 용액이 충분히 교반될 수 있도록 자력교반기를 이용하여 교반하였고, 접촉면적을 최대로 하기 위해 Mesh로 DSA 전극을 사용하였다. 전압은 최대치로 셋팅하여, 인가한 전류에 따라 전압이 자동으로 조절될 수 있도록 하였다.

Anode(산화전극)로 사용한 DSA 전극은 CXMET 사(중국)로부터 Ti/Ir_{0.3}Ru_{0.7}O₂로 구성된 DSA 전극을 구매하여 사용하였고, cathode(환원전극)로 사용한 Zn, Al, Fe, Ti, Brass(황동), Cu 전극은 인터넷에서 구매하였다. 질산성 질소(NO₃-N) 용액은 질산나트륨(NaNO₃, 98%) (CAS 7631-99-4, 삼전순약공업)을 증류수에 용해하여 제조하였다. 전해물질로는 염화나트륨(NaCl, 99%) (CAS 7647-14-5, 삼전순약공업)과 황산나트륨(Na₂SO₄, 99%) (CAS 7757-82-6, 삼전순약공업)을 사용하였으며, 제조한 질산나트륨(NaNO₃) 용액에 직접 용해하여 사용하였다.

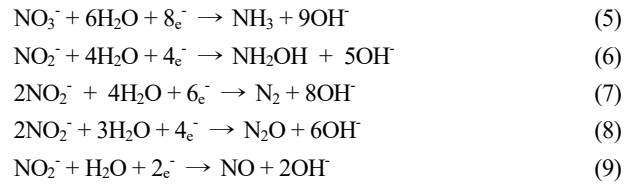
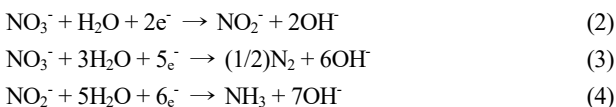
분석은 흡광도법(Hach, DR890)을 이용하여 질산성 질소(NO₃-N) 제거 실험 전후의 질산성 질소(NO₃-N)와 암모니아성 질소(NH₃-N) 농도를 분석하였다. 아질산성 질소(NO₂-N)는 빠른 시간에 전환되어 잔류하지 않는다고 보고되고 있기 때문에 별도 분석하지 않았다[36,38]. 질산나트륨(NaNO₃)을 용해하여 질산성 질소(NO₃-N)만 존재하는 모의용액을 이용하여 실험했기 때문에 분석결과를 이용하여 아래 equation (1)과 같이 T-N 제거율을 계산하였다.

$$T-N \text{ removal rate } (\%) = \frac{[NO_3-N]_{\text{raw}} - ([NO_3-N] + [NH_3-N])_{\text{treated}}}{[NO_3-N]_{\text{raw}}} \times 100 \quad (1)$$

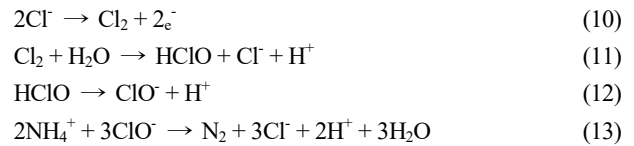
2.2 최적 Cathode(환원전극) 선정

질산성 질소(NO₃-N) 제거를 위한 최적 전극 선정을 위해 다음과 같이 실험을 수행하였다. anode(산화전극)로는 DSA 전극을 사용하였고, cathode(환원전극)로는 DSA, Zn, Al, Fe, Ti, Brass(황동), Cu를 사용하였다. 전극 간격은 1 cm로 설치하였고, 인가한 전류밀도는 10 mA cm⁻²이었다. 제조한 질산나트륨(NaNO₃) 용액의 질산성 질소(NO₃-N) 농도는 100 mg L⁻¹였으며, 염화나트륨(NaCl)을 1.5 g L⁻¹ 용해하여 전기전도도를 4 mS cm⁻¹로 맞추었다. 제조된 질산나트륨(NaNO₃) 용액 중 400 mL를 각각 취하여 90분간 반응시킨 후 샘플링하여 분석을 수행하였다.

질산성 질소(NO₃-N)를 전기분해하면 아래 반응식 (2)~(9)와 같은 반응들이 이루어지며[36,39], 따라서 질산성 질소(NO₃-N)가 바로 질소가스(N₂)로 제거될 뿐만 아니라 암모니아성 질소(NH₃-N)로도 합성된다.



이렇게 합성된 암모니아성 질소(NH₃-N)는 전해물질로 투입한 NaCl의 Cl 이온에 의해 반응식 (10)~(13)과 같은 반응으로 암모니아성 질소(NH₃-N)를 질소가스(N₂)로 변환시켜 제거하게 된다[40].



따라서, 총 질소(T-N)의 제거를 위해 처리수의 질산성 질소(NO₃-N)의 제거율이 높으면서 잔류된 암모니아 질소(NH₃-N)의 농도가 낮아 총 질소(T-N) 제거율이 높은 전극을 최적 전극으로 선정하였다.

2.3 전기전도도에 따른 질소 제거

최적 전극으로 선정된 전극에 대해 인가 전류밀도에 따른 질산성 질소(NO₃-N) 제거 실험을 수행하였다. 전해물질로는 NaCl 1.5 g L⁻¹를 투입하였고, 질산성 질소 제거의 민감도를 확인하기 위해 초기 질산성 질소(NO₃-N)의 농도를 50 mg L⁻¹로 하였다. 시료량은 400 mL였고, 전극의 간격은 1 cm로 설치하였다. 전류밀도를 각각 5, 10, 15, 20 mA cm⁻²로 변화시키면서 90분간 반응시킨 후 샘플링하여 질산성 질소(NO₃-N)와 암모니아성 질소(NH₃-N)를 분석하였다.

2.4 전해물질 및 반응시간에 따른 질소 제거

전해물질의 구성에 따른 질산성 질소(NO₃-N)와 암모니아성 질소(NH₃-N)의 거동을 조사하여 총 질소(T-N) 제거율을 계산하였다. NaCl/Na₂SO₄를 <Table 1>과 같이 각각 투입하여 전해물질 구성이 질산성 질소(NO₃-N) 및 암모니아성 질소(NH₃-N) 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 시료량은 400 mL였고, 초기 질산성 질소(NO₃-N)의 농도는 50 mg L⁻¹였다. 전극 간격은 1 cm였으며, 15 mA cm⁻²의 전류밀도로 전기를 인가하였다. 90분간 반응시키면서 매 15분마다 샘플링하여 질산성 질소(NO₃-N)와 암모니아성 질소(NH₃-N)를 분석하였고, 그 결과로부터 총 질소(T-N) 제거율을 계산하였다.

Table 1 Experimental conditions for investigating the effect of electrolyte composition on nitrogen removal

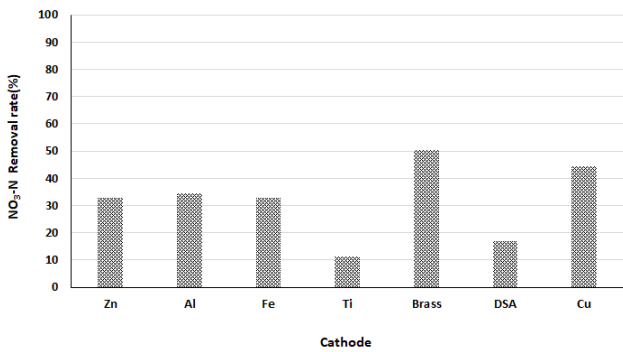
Classification	Na ₂ SO ₄ (g/L)	NaCl (g/L)
(a)	1.5	0
(b)	1.0	0.5
(c)	0.5	1.0
(d)	0	1.5

3. 결과 및 고찰

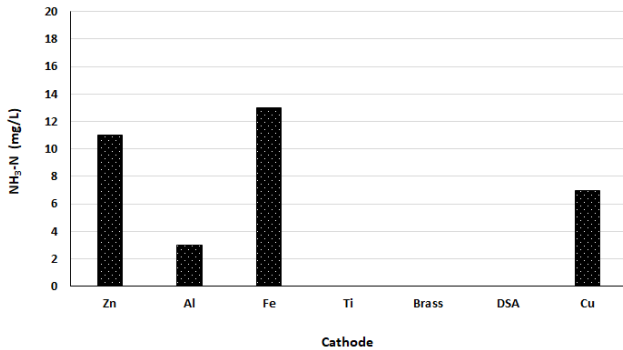
3.1 최적 Cathode(환원전극) 선정

전기화학적으로 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거할 때, 전극의 소모를 최소화하기 위하여 anode(산화전극)를 비용해성 전극인 DSA로 고정하고, 최적의 cathode(환원전극) 전극 재질을 찾기 위한 실험을 수행하였고, 그 결과를 <Fig. 2>에 나타내었으며, 그 결과로부터 식 (1)에 의해 계산한 총 질소(T-N) 제거율을 <Fig. 3>에 나타내었다.

초기 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 농도 100 mg L^{-1} 에서 10 mA cm^{-2} 으로 90분간 반응시켰을 때, 총 질소(T-N)의 제거율은 cathode(환원전극)로서 Brass(황동) > Cu > Al > Zn > Fe > DSA > Ti 순으로 높게 나타났다(Fig. 3). <Fig. 2>를 보면 Ti와 DSA 전극



(a) Removal rate of $\text{NO}_3\text{-N}$



(b) Concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$

Figure 2. Removal rate of $\text{NO}_3\text{-N}$ (a) and concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ (b) using various metal as cathode with DSA as anode.

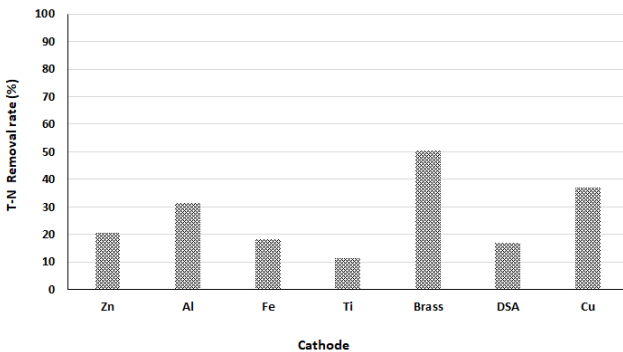


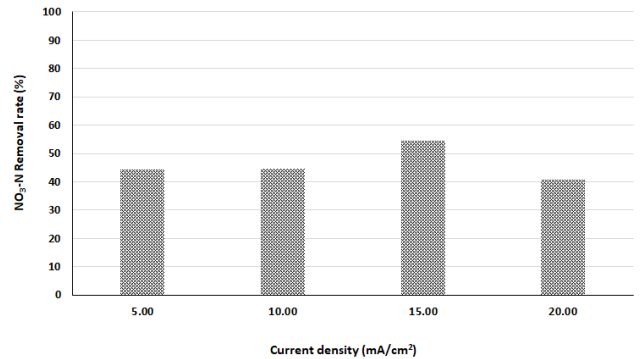
Figure 3. Removal rate of total nitrogen(T-N) using various metal as cathode with DSA as anode

은 부산물인 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)의 잔류가 없었지만 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 제거율이 낮게 나타났다. Al, Zn, Fe 전극의 경우에는 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 제거율은 비슷하였지만, 처리수 중 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)의 잔류 농도가 $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Al}$ 순으로 높게 나타나, 그에 따라 총 질소(T-N) 제거율이 $\text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe}$ 순으로 감소하였다. Cu는 잔류 암모니아 농도는 Al 보다 높게 나타났으나 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 제거율이 높아서 Brass(황동) 다음으로 총 질소(T-N) 제거율이 높게 나타났다.

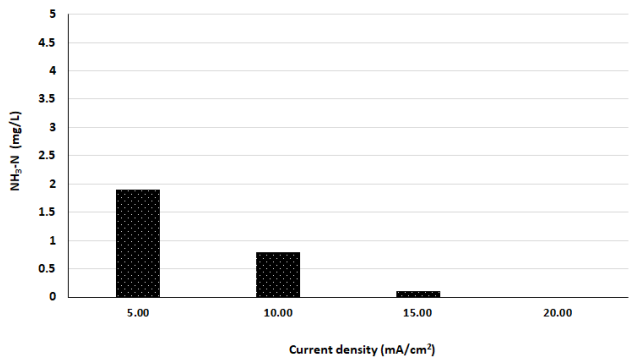
3.2 전기전도도에 따른 질산성 질소 제거

최적 cathode(환원전극)로 선정된 Brass(황동) 전극에 대해 인가하는 전류밀도를 변화시키면서 전류밀도에 따른 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 제거율과 잔류 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$) 농도를 조사하였다(Fig. 4).

인가 전류가 높아질수록 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 제거율이 증가하면서 잔류 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)의 농도도 감소하였고, 15 mA cm^{-2} 일 때 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 제거율이 54.6%로 최대로 나타났으며, 그 때의 총 질소(T-N) 제거율도 54.4%로 최대로 나타났다. 20 mA cm^{-2} 에서는 잔류 암모니아성 질소($\text{NH}_3\text{-N}$)는 없었으나 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$) 제거율이 오히려 낮아지는 경향을 나타내었다. Anode(산화전극)/cathode(환원전극)로서 DSA/Brass(황동)를 사용하여 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거한 타 연구에서는 초기농도 100 mg L^{-1} , 전류밀도 40 mA cm^{-2} , 전해물질



(a) Removal rate of $\text{NO}_3\text{-N}$



(b) Concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$

Figure 4. Removal rate of $\text{NO}_3\text{-N}$ (a) and concentration of $\text{NH}_3\text{-N}$ (b) according to various current density using DSA as an anodes and Brass as cathodes.

로는 0.5 g L⁻¹의 Na₂SO₄와 1 g L⁻¹의 NaCl을 사용한 조건에서 90분 만에 약 50% 정도의 질산성 질소(NO₃-N)와 총 질소(T-N)의 제거율을 보여[36] 전류밀도 15 mA cm²를 인가한 본 실험과 유사한 제거율을 나타내었다.

3.3 전해물질 구성 및 반응시간에 따른 질소 제거

전류밀도 15 mA cm⁻² 조건에서 anode(산화전극)/cathode(환원전극)로서 DSA/Brass(황동)를 사용하면서 전해물질 구성 및 반응시간에 따른 질산성 질소(NO₃-N) 및 암모니아성 질소(NH₃-N)의 농도 변화를 관찰하였다(Fig. 5). 전기전도도는 전해물질의 구성과 관계없이 3,900~4,000 μS cm⁻¹로 유사하였다.

초기 질산성 질소(NO₃-N)의 농도는 50 mg L⁻¹였고, 반응시간이 경과함에 따라 거의 선형적으로 감소하였다. 전해물질로서 Na₂SO₄만 사용한 조건에서 90분 후 질산성 질소(NO₃-N)의 농도가 30.6 mg L⁻¹로 가장 많이 잔류하였고, Na₂SO₄와 NaCl을 혼용한 경우에는 28.4~28.8 mg L⁻¹으로 유사하였으며, 전해물질로 NaCl만 사용한 경우가 24.8 mg L⁻¹가 잔류하여 가장 많은 질산성 질소(NO₃-N)를 제거한 것으로 나타났다. 암모니아성 질소(NH₃-N)의 경우에는 전해물질로서 Na₂SO₄만 사용한 경우에는 생성된 암모니아성 질소(NH₃-N)를 제거할 수 있는 Cl 이 없기 때문에 시간이 경과할수록 암모니아성 질소(NH₃-N)가 나타나기 시작하여 90분 반응후에는 4.2 mg L⁻¹의 암모니아성 질

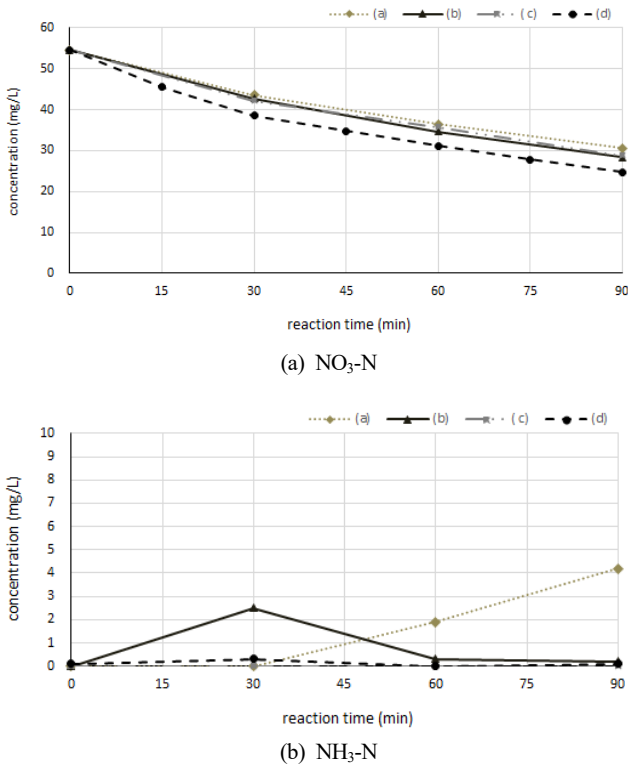


Figure 5. Changes in the concentration of NO₃-N and NH₃-N depending on the electrolyte composition and reaction time using DSA as an anodes and Brass as cathodes. (a) Na₂SO₄ : 1.5 g L⁻¹ (◆), (b) Na₂SO₄/NaCl : 1.0/0.5 g L⁻¹ (▲), (c) Na₂SO₄/NaCl : 0.5/1.0 g L⁻¹ (■), (d) NaCl : 1.5 g L⁻¹ (●)

소(NH₃-N)가 생성되었다. 반면, 전해물질로 NaCl을 투입한 경우, NaCl을 0.5 g L⁻¹, 1.0g L⁻¹, 1.5 g L⁻¹을 투입한 모든 경우에 암모니아성 질소(NH₃-N)가 발견되지 않았다.

<Fig. 6>에 전해물질 구성에 따른 총 질소(T-N)의 제거율을 나타내었다. 전해물질로서 Na₂SO₄만 사용한 경우에는 시간이 경과함에 따라 질산성 질소(NO₃-N)가 암모니아성 질소(NH₃-N)로 변환되면서 총 질소(T-N) 제거율은 NaCl을 전해물질로 사용한 다른 경우보다 감소하였다. 전해물질로 NaCl만 사용한 경우가 총 질소(T-N) 제거율이 약 55%로 가장 높게 나타났고, 그 외에 Na₂SO₄와 NaCl을 혼합 사용한 Na₂SO₄/NaCl : 0.5 g L⁻¹/1.0g L⁻¹와 Na₂SO₄/NaCl : 1.0 g L⁻¹/0.5 g L⁻¹의 경우에는 총 질소 제거율이 48%로 동일하게 나타났다.

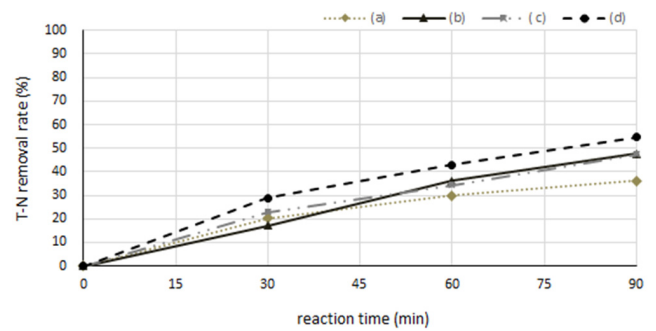


Figure 6. Removal rate of total nitrogen (T-N) depending on the electrolyte composition and reaction time using DSA as an anodes and Brass as cathodes. (a) Na₂SO₄ : 1.5 g L⁻¹ (◆), (b) Na₂SO₄/NaCl : 1.0/0.5 g L⁻¹ (▲), (c) Na₂SO₄/NaCl : 0.5/1.0 g L⁻¹ (■), (d) NaCl : 1.5 g L⁻¹ (●)

4. 결 론

수중에 질소(T-N)를 제거하기 위한 전기화학적 방법 중 전극의 소모를 최소화하기 위하여 비용해성 전극인 DSA 전극을 anode(산화전극)로 사용하기 위한 최적 조건을 도출하기 위한 연구를 수행하였다.

최적 전극 조합을 도출하기 위해 cathode(환원전극)로 DSA, Zn, Al, Fe, Ti, Brass(황동), Cu를 사용하였을 때, 전해물질로 NaCl 1.5 g L⁻¹ 조건에서 Brass(황동)가 질산성 질소(NO₃-N) 제거율이 가장 높으면서 부산물인 암모니아성 질소(NH₃-N)가 잔류하지 않아 가장 높은 총 질소(T-N) 제거율을 나타내어 최적 cathode(환원전극)으로 선정하였다. Z. Shen[41]은 Cu가 질산성 질소(NO₃-N)를 아질산성 질소(NO₂-N)로 빠르게 전환시킴을 보고하였고, S. Yang[42]은 Zn이 아질산성 질소를 질소로 전환시키는 효과가 있음을 보고하였다. Brass(황동)은 Cu/Zn의 합금으로 이루어져 있기 때문에 이러한 시너지효과로 인하여 총 질소(T-N) 제거율이 더 높게 나타난 것으로 판단된다.

Anode(산화전극)/cathode(환원전극)으로서 DSA/Brass(황동) 전극을 사용하면서 최적 운전조건을 도출한 결과, 전류밀도 15 mA cm⁻², 전해질은 NaCl 1.5 g L⁻¹의 조건에서 90분 반응시, 총 질소(T-N) 제거율이 약 55%로 가장 높은 제거율을 나타내었

다. 총 질소 제거율은 반응시간에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 나타내고 있어, 반응시간이 더 길어지면 총 질소 제거율은 더 증가할 것으로 예상된다. 다만, 향후 환경부에서 Cl⁻의 배출허용농도를 규제할 예정임을 감안하였을 때, 실제 공정에 적용시에는 전해질로서 NaCl을 가장 적게 사용하면서도 총 질소(T-N) 제거율이 48%로 나타난 Na₂SO₄/NaCl : 1.0 g L⁻¹/0.5 g L⁻¹ 조건을 고려할만하다고 판단된다.

References

- Nolan, B. T., Ruddy, B. C., Hitt, K. J., and Helsel, D. R., "Risk of Nitrate in groundwaters of the United States a national perspective," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(8), 2229-2236 (1997).
- Smil, V., "Global population and the nitrogen cycle," *Sci. Am.*, **277**(1), 76-81 (1997).
- Moorcroft, M. J., Davis, J., and Compton, R. G., "Detection and determination of nitrate and nitrite: a review," *Talanta*, **54**(5), 785-803 (2001).
- Tugaoen, H. O. N., Garcia-Segura, S., Hristovski, K., and Westerhoff, P., "Challenges in photocatalytic reduction of nitrate as a water treatment technology," *Sci. Total Environ.*, **599**, 1524-1551 (2017).
- Fernández-Nava, Y., Maranon, E., Soons, J., and Castrillón, L., "Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations," *Bioresour. Technol.*, **99**(17), 7976-7981 (2008).
- Martínez, J., Ortiz, A., and Ortiz, I., "State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates," *Appl. Catal. B: Environ.*, **207**, 42-59 (2017).
- WHO, Nitrate and Nitrite in Drinking-Water, (2016).
- USEPA, Ground Water and Drinking Water Table of Regulated Drinking Water Contaminants, (2017).
- Lacasa, E., Llanos, J., Cañizares, P., and Rodrigo, M. A., "Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes," *Chem. Eng. J.*, **184**, 66-71 (2012).
- Kalaruban, M., Loganathan, P., Shim, W. G., Kandasamy, J., Naidu, G., Nguyen, T. V., and Vigneswaran, S., "Removing nitrate from water using iron-modified Dowex 21K XLT ion exchange resin: Batch and fluidised-bed adsorption studies," *Sep. Purif. Technol.*, **158**, 62-70 (2016).
- Fox, S., Bruner, T., Oren, Y., Gilron, J., and Ronen, Z., "Concurrent microbial reduction of high concentrations of nitrate and perchlorate in an ion exchange membrane bioreactor," *Biotechnol. Bioeng.*, **113**(9), 1881-1891 (2016).
- Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M., and Yüksel, M., "Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins," *Reactive and Functional Polymers*, **66**(11), 1206-1214 (2006).
- Alikhani, M. and Moghbeli, M. R., "Ion-exchange polyHIPE type membrane for removing nitrate ions: Preparation, characterization, kinetics and adsorption studies," *Chem. Eng. J.*, **239**, 93-104 (2014).
- Epsztein, R., Nir, O., Lahav, O., and Green, M., "Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme," *Chem. Eng. J.*, **279**, 372-378 (2015).
- Banasiak, L. J., and Schäfer, A. I., "Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter," *J. Membr. Sci.*, **334**(1-2), 101-109 (2009).
- Taguchi, S., and Feliu, J. M., "Electrochemical reduction of nitrate on Pt (S)[n (1 1 1)×(1 1 1)] electrodes in perchloric acid solution," *Electrochim. Acta*, **52**(19), 6023-6033 (2007).
- Duca, M., Cucarella, M. O., Rodriguez, P., and Koper, M. T., "Direct reduction of nitrite to N₂ on a Pt (100) electrode in alkaline media," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(51), 18042-18044 (2010).
- Yang, J., Sebastian, P., Duca, M., Hoogenboom, T., and Koper, M. T., "pH dependence of the electroreduction of nitrate on Rh and Pt polycrystalline electrodes," *Chem. Commun.*, **50**(17), 2148-2151 (2014).
- Li, J., Zhan, G., Yang, J., Quan, F., Mao, C., Liu, Y., and Yu, J. C., "Efficient ammonia electrosynthesis from nitrate on strained ruthenium nanoclusters," *J. Am. Chem. Soc.*, **142**(15), 7036-7046 (2020).
- Reyter, D., Bélanger, D., and Roué, L., "Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution," *Electrochim. Acta*, **53**(20), 5977-5984 (2008).
- Reyter, D., Chamoulaud, G., Bélanger, D., and Roué, L., "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling," *J. Electroanal. Chem.*, **596**(1), 13-24 (2006).
- Öznüliyer, T., Özdurak, B., and Doğan, H. Ö., "Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media," *J. Electroanal. Chem.*, **699**, 1-5 (2013).
- Mattarozzi, L., Cattarin, S., Comisso, N., Gerbasi, R., Guerriero, P., Musiani, M., and Verlatto, E., "Electrodeposition of compact and porous Cu-Zn alloy electrodes and their use in the cathodic reduction of nitrate," *J. Electrochem. Soc.*, **162**(6), D236 (2015).
- Çirmi, D., Aydın, R., and Köleli, F., "The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **736**, 101-106 (2015).
- Mitov, M., Chorbazhziyska, E., Nalbandian, L., and Hubenova, Y., "Nickel-based electrodeposits as potential cathode catalysts for hydrogen production by microbial electrolysis," *J. Power Sources*, **356**, 467-472 (2017).
- Nianwen, F., Zhengkui, L., Tao, Z., Lin, Z., and Ningmei, W., "Optimization of electrochemical denitrification process parameters with Box-Behnken design," *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **7**(5), 1785-1790 (2013).
- Sim, J., Seo, H., and Kim, J., "Electrochemical denitrification of metal-finishing wastewater: Influence of operational parameters," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(4), 483-488 (2012).

28. Su, L., Li, K., Zhang, H., Fan, M., Ying, D., Sun, T., and Jia, J., "Electrochemical nitrate reduction by using a novel $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ cathode," *Water Res.*, **120**, 1-11 (2017).
29. Kim, W. Y., Son, D. J., Yun, C. Y., Kim, D. G., Chang, D., Sunwoo, Y., and Hong, K. H., "Performance assessment of electrolysis using copper and catalyzed electrodes for enhanced nutrient removal from wastewater," *Journal of Electrochemical Science and Technology*, **8**(2), 124-132 (2017).
30. Lacasa, E., Canizares, P., Llanos, J., and Rodrigo, M. A., "Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media," *J. Hazard. Mater.*, **213**, 478-484 (2012).
31. Dortsiou, M., Katsounaros, I., Polatides, C., and Kyriacou, G., "Influence of the electrode and the pH on the rate and the product distribution of the electrochemical removal of nitrate," *Environ. Technol.*, **34**(3), 373-381 (2013).
32. Li, M., Feng, C., Zhang, Z., and Sugiura, N., "Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Pt}$ anode and different cathodes," *Electrochim. Acta*, **54**(20), 4600-4606 (2009).
33. Li, W., Xiao, C., Zhao, Y., Zhao, Q., Fan, R., and Xue, J., "Electrochemical reduction of high-concentrated nitrate using Ti/TiO_2 nanotube array anode and Fe cathode in dual-chamber cell," *Catal. Lett.*, **146**(12), 2585-2595 (2016).
34. Reyter, D., Bélanger, D., and Roué, L., "Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process," *J. Hazard. Mater.*, **192**(2), 507-513 (2011).
35. Zhang, Y., Zhao, Y., Chen, Z., Wang, L., Wu, P., and Wang, F., "Electrochemical reduction of nitrate via Cu/Ni composite cathode paired with $\text{Ir-Ru}/\text{Ti}$ anode: high efficiency and N_2 selectivity," *Electrochim. Acta*, **291**, 151-160 (2018).
36. Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Lei, X., Chen, R., Yang, Y., and Sugiura, N., "Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method," *J. Hazard. Mater.*, **171**(1-3), 724-730 (2009).
37. Zhang, Y., Zhao, Y., Chen, Z., Wang, L., Zhou, L., Wu, P., and Ou, P., "Fe/Cu Composite electrode prepared by electrodeposition and its excellent behavior in nitrate electrochemical removal," *J. Electrochem. Soc.*, **165**(9), E420 (2018).
38. Guo, X., Feng, C., Li, M., and Hou, L., "Electrochemical removal of nitrate ion on brass cathode and DSA anode," 3rd International Conference, Bioinformatics and Biomedical Engineering. IEEE, 1-4 (June. 2009).
39. Xu, D., Li, Y., Yin, L., Ji, Y., Niu, J., and Yu, Y., "Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater," *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, **12**(1), 1-14 (2018).
40. Zhang, X., Wang, Y., Liu, C., Yu, Y., Lu, S., and Zhang, B., "Recent advances in non-noble metal electrocatalysts for nitrate reduction," *Chem. Eng. J.*, **403**, 126269 (2021).
41. Shen, Z., Liu, D., Peng, G., Ma, Y., Li, J., Shi, J., J. Peng and Ding, L., "Electrocatalytic reduction of nitrate in water using Cu/Pd modified Ni foam cathode: High nitrate removal efficiency and N_2 -selectivity," *Sep. Purif. Technol.*, **241**, 116743 (2020).
42. Yang, S., Wang, L., Jiao, X., and Li, P., "Electrochemical reduction of nitrate on different Cu-Zn oxide composite cathodes," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**, 4370-4383 (2017).