

충전복극전해조에 의한 암모니아성 및 질산성 질소의 전해처리

윤철중 · 유현철 · 김정섭 · 이봉섭 ·곽명화 · 박승조[†]

동아대학교 환경공학과

(2005년 1월 31일 접수, 2005년 6월 28일 채택)

Electrolytic Treatment of Ammonium Nitrogen and Nitrate Nitrogen by Bipolar Packed Bed Electrolytic Cell

Churl-Jong Yun · Hyun-Chul Yu · Jung-Sup Kim · Bong-Seob Lee · Myoung-Hwa Kawk · Seung-Cho Park[†]

Department of Environmental Engineering, Dong A university

ABSTRACT : This study was conducted to investigate the effect of ammonium and nitrate nitrogen removal to applied voltage, electrolytic time and activated carbon packing height. Batch bipolar packed bed electrolytic cell reactor was packed with 4×8 mesh granular activated carbon (GAC). Afterward electrolysis was performed in 20 V for 30 min. As a result, as the filling height adjusted to 80 mm high, the removal efficiency of ammonium nitrogen was 99.9%. and as the electrolytic time varied to 60 min, the removal efficiency of ammonium nitrogen was 97.6%. and in case of continuous electrolytic treatment of ammonium and nitrate nitrogen removal efficiency of total nitrogen was over 80% in bipolar packed bed electrolytic cell reactor for 72 hours as the packing height, sample concentration and input rate of sample adjusted to 280 mm, 30 mg/L, 6.7 mL/min, respectively.

Key Words : Bipolar Packed Bed Electrolytic Cell, Granular Activated Carbon[GAC], Ammonium Nitrogen [NH₄⁺-N], Nitrate Nitrogen [NO₃⁻-N]

요약 : 회분식 및 연속식 충전 복극전해조 사용시 인가전압, 전해시간 및 활성탄 충전고 등이 암모니아성 및 질산성 질소 제거에 미치는 영향을 검토할 목적으로 실험하였다. 회분식 충전복극 전해조에 4×8 mesh GAC를 충전한 후 20 V의 전위에서 30분간 전해한 결과 활성탄 충전고가 80 mm인 경우 암모니아성 질소 제거효율은 전해시간 30분에서 99.9%, 질산성 질소 제거효율은 전해시간 60분에서는 97.6%이었다. 그리고 암모니아성 및 질산성 질소를 연속식으로 처리시 활성탄을 280 mm 충전한 충전복극전해조에 총 질소 농도가 30 mg/L가 되도록 조제한 질산암모늄 시료를 6.7 mL/min 속도로 주입하면서 72시간 연속전해 결과 총 질소 제거효율은 약 80% 이상이었다.

주제어 : 충전복극전해조, 입상 활성탄, 암모니아성 질소, 질산성 질소

1. 서 론

활성탄 충전복극전해조를 이용하여 중금속과 시안화합물 처리 및 색도제거에 대한 연구가 吉澤四郎,^{1,2)} 박^{3,4)} 등에 의하여 이루어 졌으나 암모니아성 및 질산성 질소를 실험대상 물질로 선정하여 연구한 결과는 그리 많지 않다. 전보⁵⁾에서는 충전입자로 활성탄, 흑연, 무연탄, 산화철폐촉매 등을 충전하고 전극간 거리를 40 mm 조절한 회분식 충전복극전해조에서 30 mg/L의 암모니아성 질소를 시료로 하여 120분간 전해한 결과 활성탄 충전복극전해에서 99.9% 제거되었다. 이 때 충전 활성탄의 입경은 전해효율에 큰 영향을 주지 못하였고 전극 간 간격은 20 mm인 경우가 가장 좋은 결과를 보였으며 적정 전해 전압은 20 V이었다. 활성탄 충전복극전해의 특성에 대한 연구는 부족한 상태이며 특히 활

성탄 충전복극조를 사용하여 암모니아성 및 질산성 질소를 동시에 연속처리 한 내용을 다룬 논문은 미미한 상태이다. 따라서 본 논문에서는 회분식 및 연속식 충전복극전해조를 사용하여 활성탄 충전고와 암모니아성 및 질산성 질소를 동시에 제거할 목적으로 활성탄 충전고에 따른 암모니아성 및 질산성 질소의 제거효율, 암모니아성 및 질산성 질소의 동시 제거 및 연속전해 등에 대한 내용을 검토하여 기술하였다.

2. 실험

2.1. 장치

암모니아성 및 질산성 질소를 전기화학적으로 전해 처리할 목적으로 구성된 회분식 충전 복극전해조는 높이 120 mm, 폭 100 mm에 극간거리가 20, 40, 70, 140 mm로 한 4개의 반응조를 내약품성이 강한 5 mm 아크릴 수지판으로 제작한 후 활성탄을 충전하였다. 직류전원은 전원공급 장치로 공급하였으며 전류와 전압은 전류계와 전압계를 사용하

[†] Corresponding author
E-mail: sjpark@donga.ac.kr
Tel: 051-200-7676

Fax: 051-200-7683

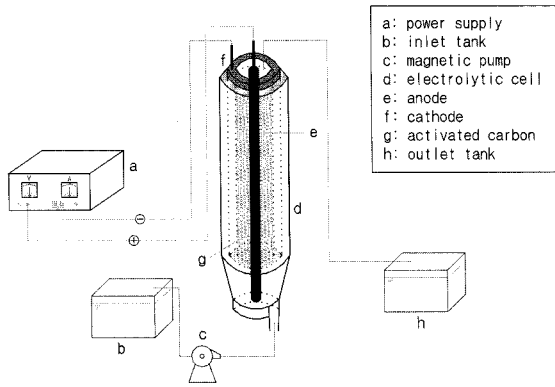


Fig. 1. Schematic diagram of experimental continuous type.

여 측정하였고 전기량 측정은 자체 제작한 구리 전기량계를 사용하였다. 실험에 사용한 전극은 흑연과 이리듐이 코팅된 티타늄 판을 사용하였으며 전극면적은 12 cm × 10 cm 이었다.⁵⁾ 암모니아성 및 질산성 질소를 연속 전해처리하기 위한 활성탄 충전복극전해 장치는 Fig. 1에 도시하였다.

연속식 전해 반응조는 높이 300 mm, 내경 50 mm의 원통형으로 자체 제작하였고 양극과 음극 모두 이리듐을 코팅한 티타늄전극을 사용하였고 외경 25 mm, 두께 5 mm, 높이 250 mm이고 음극은 외경 50 mm, 두께 5 mm, 높이 250 mm로 제작하였다. 그리고 전해조의 극간에는 GAC를 충전하였다. 처리대상 시료는 펌프를 이용하여 정량적으로 주입하였으며 전류와 전압은 전류계와 전압계로 측정하였다.

2.2. 시료 및 충전물

암모니아성 및 질산성질소 시료는 질산암모늄[NH₄NO₃]과 염화암모늄[NH₄Cl] + 질산칼륨[KNO₃] 혼합액을 사용하여 암모니아성 및 질산성 질소 농도가 30 mg/L가 되도록 조절하였다. 그리고 충전복극전해조에는 활성탄을 충전하였으며 충전 활성탄은 S사 제품으로 직경 4 mm의 4×6 mesh 조립활성탄 [이하 GAC라 칭함] 사용하였다. 실험에 사용한 활성탄의 밀도는 0.40~0.50 g/cc, 요오드가 900~1,200 mg/g, 정도 90% 이상, 표면적 900~1,100 m²/g이었다.

2.3. 방법

충전 복극전해조에 흐르는 전류와 전기량을 측정하기 위하여 전류계와 구리전기량계를 사용하였고 전기량은 (1) 식을 이용하여 산출하였다.⁶⁾

$$X = \frac{m}{31.785} \times \frac{96,500}{3,600} \quad (1)$$

여기서 X : 전기량(A.hr)
m : 동석출량(g)

그리고 암모니아성 질소는 indophenol method을 사용하였고 아질산성 질소는 diazotied method 사용하였고 질산성 질소는 brucine method를 사용하여 정량하였다.⁷⁾

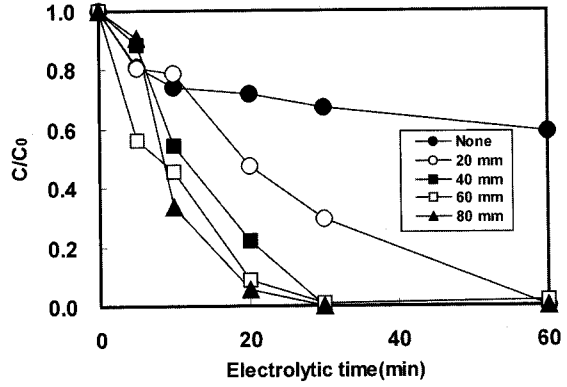


Fig. 2. The removal efficiency of ammonium nitrogen in electrolytic reactor with various height of packed activated carbon.

3. 결과 및 고찰

3.1. 충전고에 따른 암모니아성 및 질산성 질소의 제거효율

전해는 이리듐코팅 티타늄 전극을 사용하고 전극간거리는 20 mm로 하고 전극간에 4×8 mesh의 GAC를 반응조에 20, 40, 60, 80 mm로 충전한 후 30 mg/L의 암모니아성 질소 시료를 주입하여 20 V 전위에서 2시간 전해하였다. 활성탄 충전고에 따른 암모니아성 및 질산성 질소 제거효율을 전해시간과 관련시켜 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 도시하였다.

Fig. 2를 보면 활성탄을 80 mm 충전하고 20분 전해했을 경우 암모니아성 질소 제거효율은 각각 94.4%이었으나 30분간 전해할 경우 제거효율은 99.9%이었다. 활성탄을 20, 40, 60 mm의 높이로 충전하고 20분 전해시 암모니아성 질소 제거효율은 52.6, 78.1, 91.3%이었으며 활성탄을 충전하지 않은 무격막 전해조에서는 암모니아성 질소의 제거효율은 28.1%이었다. 충전복극전해조에 활성탄 충전고가 증가할수록 암모니아성 질소의 제거효율은 증가하였다. 이러한 현상은 활성탄 충전고가 증가할수록 전해조에 존재하는 활성탄에 의해 생성된 미세전극이 활성화되기 때문에 암모니아성 질소 제거효율이 증가한 것으로 생각된다.

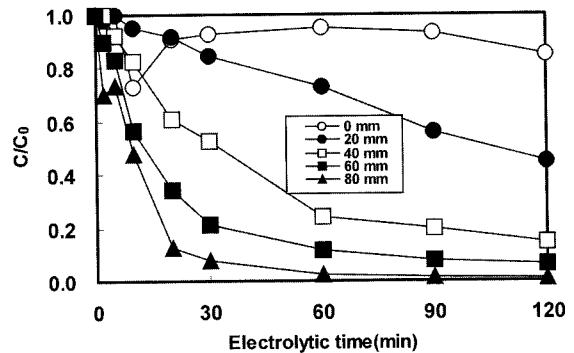
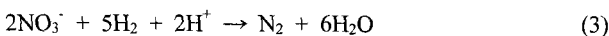
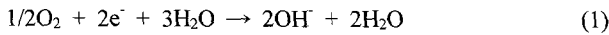


Fig. 3. The removal efficiency of nitrate nitrogen in electrolytic reactor with various height of packed activated carbon.

Fig. 3을 보면 활성탄 충전고가 증가할수록 질산성 질소 제거효율은 증가하였다. 활성탄을 충전하지 않은 전해조에서는 질산성 질소는 제거효율이 미미하였으나 활성탄을 80 mm의 높이로 충전한 경우 전해시간 30, 60, 120분에서의 제거효율은 각각 22.4, 97.6, 99.1%이었다. 그리고 활성탄을 20, 40, 60 mm의 높이로 충전한 경우 전해시간 60분에서의 질산성 질소 제거효율은 각각 26.9, 75.8, 88.3%이었다. 이상의 결과를 선행 연구결과^{8,9)}와 관련시켜 비교 검토하여 보면 암모니아성 및 질산성 질소의 전해 전극반응은 식 (1), (2) 및 (3) 같이 표현할 수 있다.



식 (1), (2)와 같이 활성탄 복극중 음극에서 물의 전기분해에 따른 수소가스와 수산화기가 발생하고 동시에 암모니아성 질소 및 질산성 질소는 식 (3)에서 활성탄에서 형성된 복극 양극에서 질소가스로 전환되는 것으로 생각된다. 이상의 실험결과를 보면 활성탄을 80 mm의 높이로 충전한 경우 전해시간 120분에서의 제거효율은 각각 99%이었다.

3.2. 암모니아성 및 질산성 질소의 동시 제거

암모니아성 및 질산성 질소를 동시 제거할 목적으로 염화암모늄과 질산칼륨을 사용하여 암모니아성 및 질산성 질소 농도가 30 mg/L가 되도록 조절된 시료를 활성탄 [4×8 mesh] 충전고 80 mm, 이리듐 코팅된 티타늄 전극을 장착한 전해조에 150 mL 주입하여 실험하였다. 전술한 전해조에서 2시간 전해 실험한 결과를 전해시간에 따른 암모니아성 질소, 질산성질소 및 아질산성질소의 제거효율을 Fig. 4에 제시하였다.

Fig. 4를 보면 암모니아성 질소와 질산성 질소 제거효율이 거의 비슷하였으나 아질산성 질소는 검출되지 않았다. 전해과정에서 이와 같은 결과를 보이는 것은 전술한 식 (3)

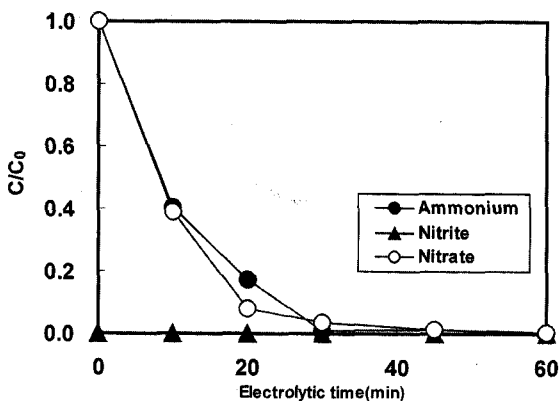


Fig. 4. The removal efficiency of ammonium nitrate vs electrolytic time in simultaneous treatment.

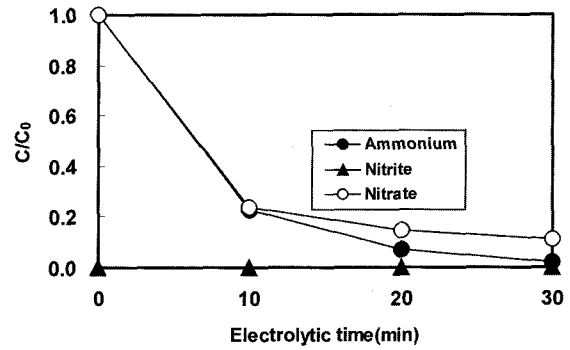
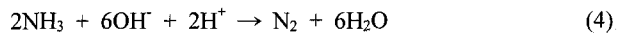


Fig. 5. The removal efficiency of ammonium chloride + potassium nitrate to electrolytic time in simultaneous treatment.

의 메커니즘으로 전해반응이 진행되고 있기 때문이라고 생각된다. 한편 염화암모늄과 질산칼륨으로 조절된 혼합시료 (30 mg/L as T-N)를 전해하여 얻은 결과를 제거효율과 전해시간을 관련시켜 Fig. 5에 제시하였다.

Fig. 5를 검토하여 보면 질산성 질소의 음극환원과 암모니아성 질소의 양극산화가 별개의 반응으로 진행됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 반응조에 충전한 활성탄이 미세 전극을 형성하여 아래와 같은 반응이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.



3.3. 연속 전해

전술한 회분식 실험 결과를 종합해 보면 4×8 mesh GAC를 충전한 후 20 V의 전위에서 30분간 전해가 최적의 전해조건이라고 할 수 있다. 따라서 이러한 조건에서 암모니아성 및 질산성 질소 제거효율을 검토할 목적으로 연속전해 실험을 하였다. 총 질소 농도가 30 mg/L가 되도록 조절된 질산암모늄 시료를 활성탄을 280 mm 충전한 충전 복극전해조에 6.7 mL/min 주입속도로 72시간 주입하면서 실험하였다. 연속실험에서 얻은 결과를 전해시간 변화에 대한 유입수와 유출수 중의 총질소 농도를 관련시켜 Fig. 6에 제시하였다.

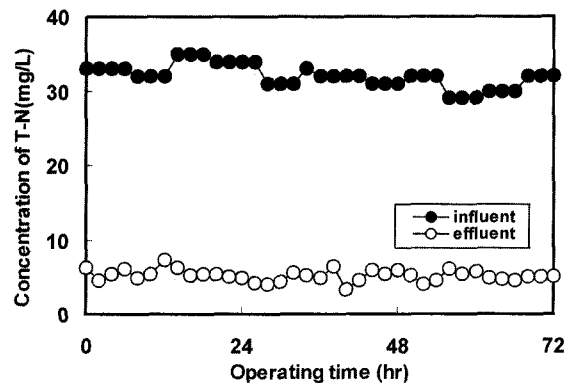


Fig. 6. Relationship between total nitrogen concentration and operating time in continuous column.

72시간 연속전해 결과를 유입수와 유출수를 관련시켜 검토하여 보면 총 질소 제거효율은 약 80% 이상이었다.

4. 결론

회분식 충진복근 전해조에 4×8 mesh GAC를 충전한 후 20 V 전위에서 30분간 전해가 최적의 전해조건이라고 할 수 있다. 따라서 이러한 조건을 참조하여 암모니아성 및 질산성 질소를 연속식으로 처리할 목적으로 총 질소 농도가 30 mg/L가 되도록 조제한 질산암모늄 시료를 활성탄을 280 mm 충전한 충진 복근전해조에 6.7 mL/min 속도로 72 시간 주입하면서 실험하였다. 연속전해 결과를 총 질소 제거효율은 약 80% 이상이었다. 따라서 본 공정은 암모니아성 및 질산성 질소 제거 뿐 만 아니라 생물학적 처리가 곤란한 독성폐수, 소규모 사업장폐수, 오염된 지하수처리 등의 처리에 도움을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 吉澤四郎, 宮崎義憲, 片桐晃, “充てん複極槽によるクロム酸塩およびシアン化物廢水の電解處理,” 日本化學會誌, **1**, 19~24(1997).
2. 吉村精司, 片桐晃, 吉澤四郎, “充てん複極槽の電解廢水處理法への適用,” 日本化學會誌, **8**, 1144~1149(1978).
3. 박승조, “충진복근조에 의한 황산구리 및 질산카드뮴 폐액의 전해처리(I),” 대한환경공학회지, **9**(1), 49~58(1987).
4. 박중석, “BPBE Cell에 의한 안료폐수의 색도제거,” 동아대학교 대학원 석사학위 논문(1991).
5. 윤철중, 광명화, 박승조, “충진복근조에 의한 암모니아성 질소제거,” 대한환경공학회지, **26**(7), 767~771(2004).
6. 신병식, 남종우, 전기화학, 새한문화사, pp. 176(1974).
7. Rengaraj, S., Joo, C. K., Kim, Y. H., Yi, and K. H., “Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resin: 1200H, 1500H and IRN97H,” *Hazardous Materials*, **102**(29), 257~275(2003).
8. Feleke, Z. and Sakakibara, Y., “A bio-electrochemical reactor coupled with absorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide,” *Water Res.*, **36**, 3092~3102 (2002).
9. Proanahsky, M., Sakakibara, Y., and Kuroda, M., “High-rate de-nitrification and ss rejection by biofilm electrode reactor (BER) combined with microfiltration,” *Water Res.*, **36**, 480~481(2002).