

자체 pH 조정 기능을 갖는 다단 전해조에 의한 암모니아의 연속식 분해

김광욱[†] · 김영준 · 김인태 · 박근일 · 이일희

한국원자력연구소
305-600 대전시 유성구 덕진동 150
(2004년 12월 20일 접수, 2005년 1월 20일 채택)

Continuous Decomposition of Ammonia by a Multi Cell-Stacked Electrolyzer with a Self-pH Adjustment Function

Kwang-Wook Kim[†], Young-Jun Kim, In-Tae Kim, Geun-Il Park and Eil-Hee Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Deokjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 20 December 2004; accepted 20 January 2005)

요 약

본 논문에서는 암모니아의 전해 분해를 위한 분리막 반응기의 음극방 및 양극방에서 물의 전해에 따른 암모니아 용액의 pH 변화가 고찰되었으며, 단위 전해 셀이 적층된 다단 전해 반응기에서의 암모니아의 연속식 분해 특성이 평가되었다. 분리막을 가지는 반응기에서 암모니아 용액의 전해 반응 시, 양극에서는 pH가 8 이하에서부터 수소 이온이 생성되는 물 분해 반응이 일어나며, 음극에서는 pH가 11 이상에서부터 수산화 이온이 생성되는 물 분해 반응이 일어나 암모니아 용액의 pH를 변화시켜 암모니아 전해 분해에 영향을 크게 미쳤으며, 음이온 교환막을 사용하는 경우가 양이온 교환막을 사용하는 경우보다 양극방에서 암모니아 분해에 유리한 알칼리 분위기를 보다 효과적으로 유지할 수 있었다. 분리막 전해 반응기의 특성을 이용하여 자체 pH 조정 기능을 갖는 연속식 암모니아 전해 반응기가 새롭게 고안하였고, 여기서는 pH-조정조 탱크 용액을 두고 이의 용액 일부를 음극방으로 순환시킴으로써, 양극방으로 주입되는 pH-조정조의 용액의 pH를 높여 암모니아 분해율을 높일 수 있었다. 또한, 그러한 반응기를 이용한 salt-free 연속식 암모니아 전해 분해 공정이 제시되었으며, 이러한 공정에서는 염소 이온을 가지는 암모니아 용액의 80%까지 연속적으로 암모니아를 환경에 무해한 질소로 분해시킬 수 있었다.

Abstract – This work has studied the changes of pH in both of anodic and cathodic chambers of a divided cell due to the electrolytic split of water during the ammonia decomposition to nitrogen, and has studied the continuous decomposition characteristics of ammonia in a multi-cell stacked electrolyzer. The electrolytic decomposition of ammonia was much affected by the change of pH of ammonia solution which was caused by the water split reactions. The water split reaction occurred at pH of less than 8 in the anodic chamber with producing proton ions, and occurred at pH of more than 11 in the cathodic chamber with producing hydroxyl ions. The pH of the anodic chamber using an anion exchange membrane was sustained to be higher than that using a cation exchange membrane, which resulted in the higher decomposition of ammonia in the anodic chamber. By using the electrolytic characteristics of the divided cell, a continuous electrolyzer with a self-pH adjustment function was newly devised, where a portion of the ammonia solution from a pH-adjustment tank was circulated through the cathodic chambers of the electrolyzer. It enhanced the pH of the ammonia solution fed from the pH-adjustment tank into the anodic chambers of the electrolyzer, which caused a higher decomposition yield of ammonia. And then, based on the electrolyzer, a salt-free ammonia decomposition process was suggested. In that process, ammonia solution could be continuously decomposed into the environmentally-harmless nitrogen gas up to 83%, when chloride ion was added into the ammonia solution.

Key words: Electrolysis, Ammonia, Oxidation, Continuous, pH, Multi-Cell Stack

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nkwwkim@kaeri.re.kr

1. 서 론

환경에 방출되는 질소 화합물 중 암모니아는 발암 물질의 유발, 수중 부영양화, 용수처리 시 방해 작용 등 여러 환경 문제를 야기시키는 것으로 알려져 있다[1-4]. 암모니아는 탈기, 생물학적 분해, 염소 처리, 전기화학적 방법 등에 의해 처리될 수 있으며 그 중에서 전기화학적 산화 처리법이 경제성, 조업의 신속성 및 간편성 그리고 2차 폐기물의 최소 발생 등의 특성으로 인해 최근 많은 주목을 받고 있다.

암모니아의 전기화학적 산화에 관한 연구는 암모니아를 연료로 사용하는 연료전지, 수중 암모니아 농도를 측정하기 위한 센서 개발 등과 관련하여 주로 백금 전극을 이용하여 수행되어 왔다[5-7]. 본 연구자들은 최근 높은 전극 활성 및 긴 전극 수명 특성 때문에 난분해성 폐수 처리에 상업적으로 활용되고 있는 촉매성 산화물 전극 즉, DSA(dimensionally stable anode) 전극인 IrO_2 , RuO_2 전극을 이용하여 여러 실험 변수에 대한 암모니아의 전해 반응 특성을 밝힌 바 있다[8-9]. 이전 논문에서 알칼리 상태에 존재하는 비 이온성 암모니아는 전극에 흡착이 된 후 대부분 질소로 분해되고 극히 일부는 산화상태가 가장 높은 질소 화합물인 질산염 이온까지 변환이 된다. 또 중성 및 산성 상태에서는 이온성 암모니아인 암모늄 이온으로 존재하며, 이 암모늄 이온은 직접 전극 반응에 의해 분해되는 것이 아닌 산화물 전극 표면에서 발생하는 OH 라디칼에 의해 질소 및 여러 질소 화합물로 분해되는 것으로 밝혀졌다. 그리고 양극방과 음극방을 분리하는 이온교환막을 사용하는 경우가 분리막을 사용하지 않는 경우에 비하여 양극에서 생성되는 물질의 음극에서 재환원이 방지되어 암모니아의 전해 분해 효율이 높은 것으로 밝힌 바 있다. 그러나 분리막이 사용되는 경우 양극에서 부 반응으로 일어나는 물의 전해 반응에 따른 양극방의 pH가 변화되어 전해적 방법에 의한 암모니아의 분해가 큰 영향을 받을 수 있으나 지금까지 이에 관한 특성은 거의 밝혀지지 않은 상태이다.

따라서 본 논문에서는 이전의 연구결과에 기초하여 분리막을 가지는 경우 음극방과 양극방의 pH 변화에 따른 연구를 수행하였고, 이후 분리막을 가지는 적층 셀 (stacked cell) 형태의 전해조에서 암모니아의 연속식 전해 분해 특성과 이에 따른 각 셀에서의 pH 변화 특성을 평가하였고, 이들 결과를 이용하여 전해 분해 대상 암모니아 용액의 pH를 자동 조절하는 기능을 가지는 새로운 개념의 연속식 암모니아 질소화 분해 공정을 제시하고 이에 대한 암모니아의 분해 효율을 평가하였다.

2. 실험

암모니아 전해 분해 시 용액의 pH 변화를 관찰하기 위하여 분리막과 $W 2 \text{ cm} \times H 4 \text{ cm} \times T 0.2 \text{ cm}$ 의 크기를 갖는 IrO_2 양극과 Ti 음극으로 구성된 전해 반응기를 사용하였다. 이때 각 음극방과 양극방의 부피는 16.5 ml 이었다. 본 연구에서 사용된 IrO_2 전극은 본 연구팀의 이전 논문에서[8-10] 사용되었던 촉매성 산화물 전극체 제조 방법과 동일한 방법으로 제작하였으며, 분리막으로는 음이온 교환막(Electrolytica, Inc. A-7001) 또는 양이온 교환막(Nafion 424)을 사용하였다. 음극방과 양극방에는 각각 초기 pH가 조정된 0.1 M Na_2SO_4 에 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 을 용해시킨 암모니아 용액 65 ml를 순환시키는 반응기에 80 mA/cm^2 의 전류가 공급되는 상태에서 음극

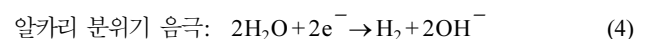
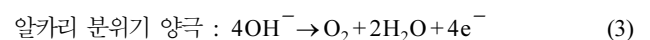
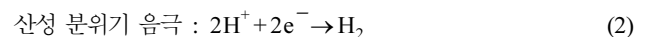
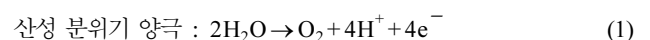
방 및 양극방 용액의 pH를 각각 관찰하였다.

연속식 암모니아 분해를 위해서 음이온 교환막(Electrolytica, Inc. A-7001)을 가지는 단위 전해 셀 4개가 적층된 구조의 다단 전해조를 사용하였다. 이 전해조에 공급되는 음극 용액과 양극 용액은 각 셀의 음극방과 양극방만을 직렬로 흐르도록 각 셀의 프레임에 유로를 형성시켰으며, 이때 음극과 양극에서는 기체가 발생하므로 각 방에 들어가는 용액은 각 방의 하단에서 주입되어 상단으로 나오도록 설계되었다. 각 반쪽 셀의 부피는 16.5 ml를 가지며 막과 전극의 간격은 5 mm를 유지하도록 하였다. 양극으로는 6 mm × 12 mm mesh 인 $W 2 \text{ cm} \times H 4 \text{ cm} \times T 1 \text{ mm}$ 크기의 Madras형 Ti 지지체에 IrO_2 이 코팅된 전극을 사용하였으며, 음극으로는 양극과 동일한 형태의 Madras형 Ti 전극을 사용하였다. 전해 분해 대상이 되는 암모니아 용액으로는 0.1 M Na_2SO_4 에 0.5M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이 용해된 용액이나 또는 여기에 NaCl 15 g/l가 첨가된 용액을 사용하였으며, 이 용액이 전해조에 주입되는 유속은 5 ml/min이었다. 전해조를 나오는 양극과 음극 용액의 pH와 TN(total nitrogen)이 전해 반응 시간에 따라 일정한 간격으로 측정되었으며, 또한 전해조가 정상상태에 도달되었을 때 전해조를 구성하는 모든 음극방과 양극방의 pH와 TN이 측정되었다. TN은 total nitrogen analyzer(Shimaduz, TOC-V CSH/TNM-1)을 이용하여 분석하였고, 전해 반응기를 나오는 pH는 pH meter로 측정 되었으며, 다단 반응기의 각 방의 pH는 pH test paper를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 암모니아 전해 반응 시 pH의 변화

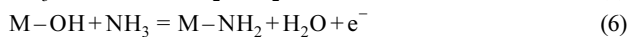
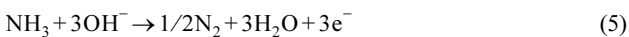
본 연구자는 이전 논문에서 음극방과 양극방을 분리하는 이온교환막을 사용하는 전해 반응기에서는 양극에서 생성되는 반응 생성물이 음극에서의 재환원이 방지되어 분리막이 없는 반응기에서 보다 암모니아 분해 효율이 증대됨을 밝혔으며, 알칼리 분위기의 비 이온성 암모니아는 양극 표면 흡착된 후 직접 전극 반응에 의해 쉽게 질소로 분해되지만, 중성이나 산성 분위기의 암모늄 이온은 전극에서의 직접산화는 일어나지 않고 전극 표면에서 발생하는 OH radical에 의한 간접 산화에 의해 질소 또는 다른 질소화합물로의 분해가 일어난다. 그 분해율은 알칼리 분위기에서 질소로의 분해율보다 크게 감소하는 것으로 밝혀진 바 있다[8-9]. 그러나 분리막을 사용하는 경우 양극과 음극에서 산소와 수소가 발생되기 위한 물 분해 반응에 의해 양극방은 pH가 낮아지고 음극방은 pH가 높아지므로, 암모니아의 전해 반응 시 양극방의 인위적인 pH 조절이 없으면 용액의 반응기 체류 시간에 따라 pH가 점차 낮아져 암모니아의 질소로의 분해는 크게 감소되게 된다. 일반적으로 양극과 음극에서 물의 전해 반응은 pH에 따라 그 반응이 변화되는데 산성 분위기에서 양극과 음극에서의 전해 반응은 식 (1)과 식 (2)으로 알칼리 분위기에서는 식 (3)과 식 (4)으로 표현되는 것으로 알려져 있다.



위 반응식에서 알 수 보듯이 전해 반응 대상 용액의 pH에 따라

음극과 양극에서의 물의 분해 반응 경로는 달라져 음극 방과 양극 방의 pH는 크게 변화될 수 있음을 알 수 있다. 이러한 전해 반응 구분은 전극이 접하는 전해 용액이 어떠한 물질을 포함하고 있는지에 따라 달라질 수 있다. 암모니아 전해액의 경우 어떠한 pH에서 식 (1)과 (2) 또는 식 (3)과 (4)의 반응이 일어나는지에 관해서는 지금까지 정확히 알려지지 않는 상태이다. 암모니아의 분해가 산성 분위기보다 알칼리 분위기에서 효과적이라고 밝혀진 이상, 암모니아 전해 분해를 위한 반응기 내에서 정확한 pH 거동을 알 수 있다면 암모니아를 효과적으로 분해할 수 있는 운전 조건을 도출할 수 있을 것이라 생각된다.

따라서 80 mA/cm²의 전류가 공급되는 음이온 교환막을 가지는 반응기에 여러 초기 pH를 가지는 암모니아 용액이 양극방과 음극방을 순환될 때 각 전해 방에서 시간에 따른 pH 변화를 측정하여 보았고, 그 결과가 Fig. 1에 나타나있다. Fig. 1(a)에서는 양극방의 초기 pH가 9 이상인 경우, 초기 pH에 따라 어느 일정한 시간까지는 pH가 큰 변화가 없이 서서히 감소하다가 pH가 8에 도달하면 초기 pH에 관계없이 pH가 3 이하로 급격히 감소하고 이후 pH 1 이하로 서서히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이러한 양극 방에서 초기 알칼리 용액의 pH에 따른 반응 중 용액의 pH 변화는 다음과 같이 설명될 수 있다. pH 8 이상의 알칼리 분위기의 암모니아 용액에서는 지금까지 논문에서 알려진 것처럼 식 (5)로 알려진 암모니아 전해 분해를 위해 전극 표면에 식 (6)의 암모니아의 선택적 흡착 과정이 먼저 일어나 식 (3)의 물 분해를 위한 수산화 이온(OH⁻)의 흡착이 방해되어 암모니아의 양극 반응 산화 산소의 발생은 적고 따라서 용액 중의 OH⁻ 소모량도 적은 상태가 되나, 반응시간에 따라 암모니아의 농도가 감소되면서 전극 표면에 OH⁻ 흡착은 증가하게 되어 식 (3)에 의한 산소 발생이 증가되면서 용액 중 OH⁻의 소모 속도가 점차 증가된다. 용액 중의 OH⁻ 소모가 일어나면 전해 용액은 식 (7)과 같은 물의 자체 이온화 반응(self-ionization reaction of water)을 만족시키기 위해 물의 해리가 일어나고 이에 따라 H⁺ 농도는 증가하게 되어 pH는 서서히 감소하게 된다. 용액의 pH가 감소하다 8에 도달하면 양극에서의 반응이 식 (3)에서 식 (1)로 바뀌면서 양극으로부터 수소 이온의 생성되어 pH는 급격히 감소하게 되다 pH 2 이하에서는 pH가 낮아지기 위하여 용액 중에 보다 많은 H⁺이 필요하게 되므로 pH는 반응 시간에 따라 다시 서서히 감소하게 된다.



: 여기서 M은 전극 흡착 site



한편 음극방에서는 Fig. 1(b)에서 보듯이 양극방에서의 현상과 유사하게 초기 pH에 따라 어느 일정한 시간까지는 pH의 큰 변화 없이 서서히 증가하다가 pH가 약 11 정도에 도달하면 초기 pH에 관계없이 pH가 13까지 급격히 증가한 후 서서히 14로 접근하는 것을 볼 수 있다. 이러한 음극방에서의 pH 거동은 양극 방에서의 현상과 유사하게 다음과 같이 설명될 수 있다. pH 11 이전까지 pH의 완만한 상승은 음극방에서 식 (2)와 같이 용액 중의 H⁺를 소모시킴으로써 수소 발생이 진행됨에 따라 음극방의 H⁺이 감소하게 되고, 이때 전해 용액이 식 (7)을 만족시키기 위한 물의 해리가 일어나 용액 중의 OH⁻ 농도는 증가하게 되고 pH는 서서히 증가하게 된다. pH가 11에 도

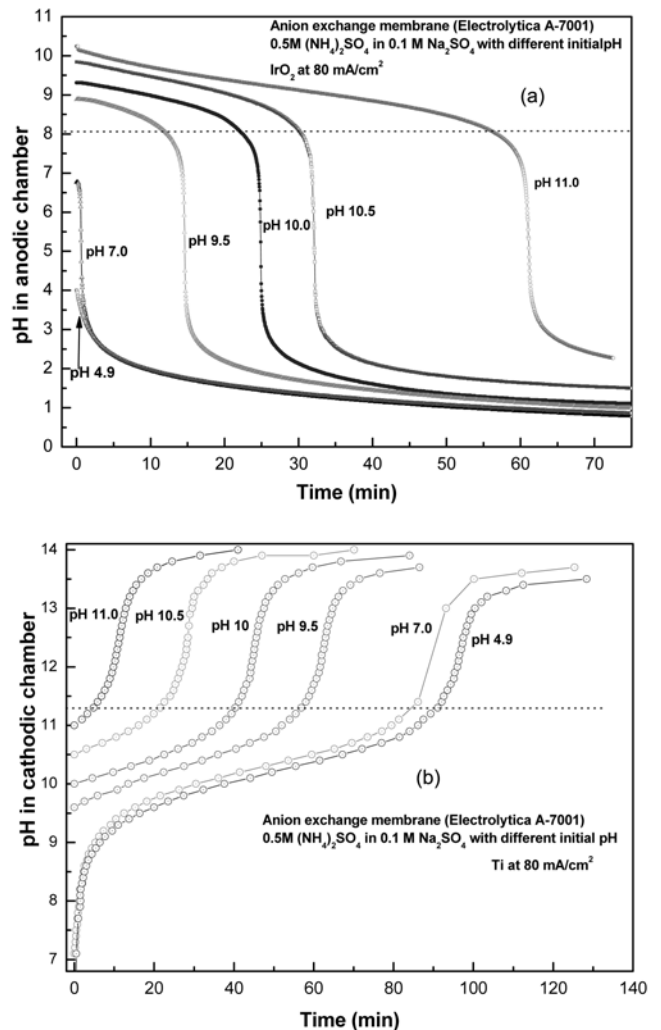


Fig. 1. pH changes in anodic and cathodic chambers of a divided cell with an anion exchange membrane with electrolytic time at different initial pH of ammonia solutions.

달하면 음극에서의 반응이 식 (2)에서 식 (4)로 전환되어 OH⁻가 다량으로 발생하여 pH가 급격히 상승하는 것으로 생각되고, 이후 pH 13에서는 pH가 상승하기 위하여 용액 중의 OH⁻가 많이 필요하게 되므로 pH는 반응 시간에 따라 다시 서서히 증가하게 된다. Fig. 1의 결과로부터 암모니아 용액의 전해 반응 시, 양극방에서는 pH가 8 이하에서 음극방에서는 pH가 11 이상에서 물 분해 경로가 변화되어 이로부터 발생하는 OH⁻ 또는 H⁺에 의해 용액의 pH가 크게 변화됨을 알 수 있고, 암모니아 용액의 초기 pH를 조정함에 따라 분리막 반응기의 양극방에서 암모니아 용액을 일정한 전해 반응 시간까지는 암모니아 분해에 효과적인 알칼리 분위기로 충분히 유지할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2(a)와 (b)에는 Fig. 1과 실험 조건은 동일하지만 양이온 교환막을 사용하는 전해 반응기의 양극방과 음극방에서의 전해반응 시간에 따른 pH 변화가 나타나 있다. 음이온 교환막을 사용하는 Fig. 1과 비교할 때 양이온 교환막을 사용하는 Fig. 2의 경우 초기 pH가 10.5 이하에서는 양극방의 pH가 8 이하로 떨어지는 시간은 거의 비슷하나 pH 11인 경우에는 pH가 8 이하로 떨어지는 시간

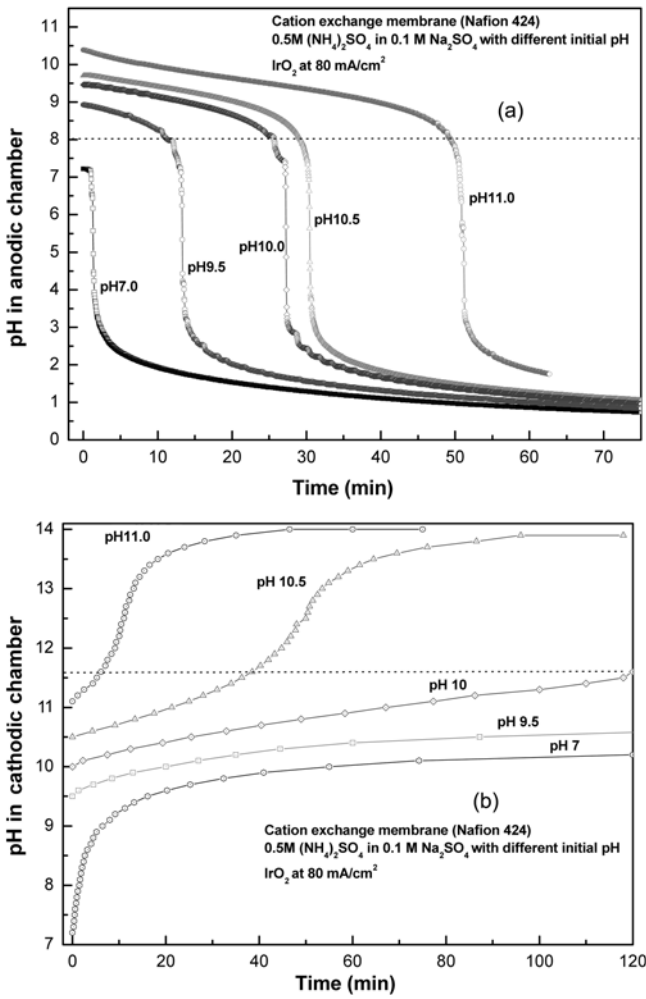


Fig. 2. pH changes in anodic and cathodic chambers of a divided cell with a cation exchange membrane with electrolytic time at different initial pH of ammonia solutions.

이 뚜렷이 줄어드는 것을 볼 수 있고, 또한 음극방에서 초기 pH가 10 이하일 경우 반응 시간이 120분이 지나도 식 (4)가 일어나는 조건인 pH 11까지의 상승이 일어나지 않음을 관찰할 수 있다. 이것은 계의 pH가 낮을 때는 양이온 교환막 반응기에서는 음이온 교환막 반응기에 비하여 상대적으로 양극방의 H⁺이 막을 통한 음극방으로의 이동이 촉진되어 음극방에서 반응이 식 (2)에서 식 (4)로 전환이 느리게 일어나기 때문이고, 계의 pH가 높을 경우 음이온 교환막 반응기에서는 양이온 교환막 반응기에 비하여 음극방의 OH⁻가 막을 통한 양극방으로 이동이 촉진되어 양극방에서 반응이 식 (3)에서 식 (1)로 전환이 느리게 일어나기 때문으로 생각된다. 이러한 결과로부터 분리막의 종류에 따라 암모니아 전해 반응 시 용액의 pH는 크게 변화됨을 알 수 있고, 암모니아의 분해를 위한 분리막을 가지는 전해 반응기에서는 암모니아 분해가 일어나는 양극방에서 알칼리 분위기를 좀 더 효과적으로 유지하기 위하여 양이온 교환막 보다는 음이온 교환막을 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있다. 따라서 이후의 분리막을 가지는 전해반응기에 의한 암모니아 분해 실험에서는 음이온 교환막 만을 사용하였다.

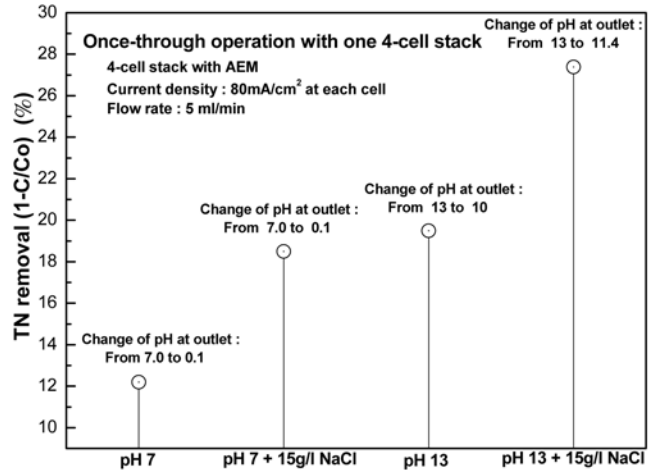


Fig. 3. TN removals in ammonia solutions by one 4-cell stack in a steady state with feeding an ammonia solutions of 1 M with and without chloride ions at pH 7 and 13.

3-2. 다단 전해 반응기에서의 암모니아 분해 특성

암모니아의 질소화 분해는 pH가 높을수록 보다 효과적으로 일어나며, 암모니아 용액에 염소이온이 포함될 경우 양극에서 암모니아의 질소화 분해뿐만 아니라 염소이온의 차이염소산 이온의 변화에 의해 암모니아의 질소화 분해가 증가되는 것으로 알려져 있다[3, 8, 9, 12]. Fig. 3에는 음이온 교환막을 가지며 전류가 80 mA/cm²으로 공급되는 4개의 셀이 직렬로 적층된 전해 반응기에 염소이온을 가지는 경우와 가지는 않는 경우의 pH 7과 13인 암모니아 용액이 5 ml/min로 주입될 때 정상상태에서 암모니아 분해에 의한 용액의 총 질소량(total nitrogen) 변화가 나타나 있으며, 이때 반응기 출구에서 용액의 초기와 최종 pH 변화가 같이 표시되어 있다. 이전에 알려진 결과와 같이 암모니아 용액의 pH가 7보다는 13에서 암모니아 분해율이 큼을 볼 수 있고, 염소 이온이 공존하는 경우 암모니아의 분해율이 더욱 증가하는 것을 볼 수 있다. 반응기에 주입되는 용액의 초기 pH가 7일 경우는 용액에 염소 이온의 존재 여부와 관계 없이 반응기를 나오는 용액의 pH는 약 0.1 정도까지 떨어져 있으나, 초기 pH가 13인 경우는 반응기 출구에서 용액의 pH는 10 이상을 유지하고 있음을 볼 수 있다. 염소 이온이 존재하는 pH 13의 암모니아 용액에서는 pH가 11.4 정도까지만 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이것은 염소이온이 암모니아와 공존할 경우 양극에서 암모니아와 같이 염소 이온도 전극 흡착과정에 OH⁻와 경쟁적으로 참여하여 암모니아의 농도 감소에 따른 OH⁻의 전극 흡착 경쟁이 저하되어 양극방 용액의 OH⁻ 소모가 줄기 때문으로 생각된다[8, 9, 13, 14]. Fig. 4에는 Fig. 3에서 반응기에 염소이온이 없는 초기 pH가 7과 13인 암모니아 용액이 전해 반응기에 공급될 시, 시간에 따른 반응기 출구에서의 암모니아 용액의 TN와 pH 변화가 나타나 있으며, 정상상태에서 각 단위 셀의 음극방과 양극방에서의 pH가 표로 함께 나타나 있다. 4개의 단위 셀이 적층된 전해 반응기에서 정상상태는 약 70-80분에 도달하는 것을 볼 수 있고, 주입되는 암모니아의 pH가 7인 경우, 정상상태에서 모든 음극방에서 용액의 pH가 10을 넘지 못하며 양극방에서 pH는 첫 번째 셀부터 1 이하로 떨어짐을 볼 수 있다. 암모니아의 초기 pH가 13인 경우, 모든 음극방에서 pH가 거의 14까지 증가됨을 보이며, 양극방에서는 각 셀을 거치며 pH가 서

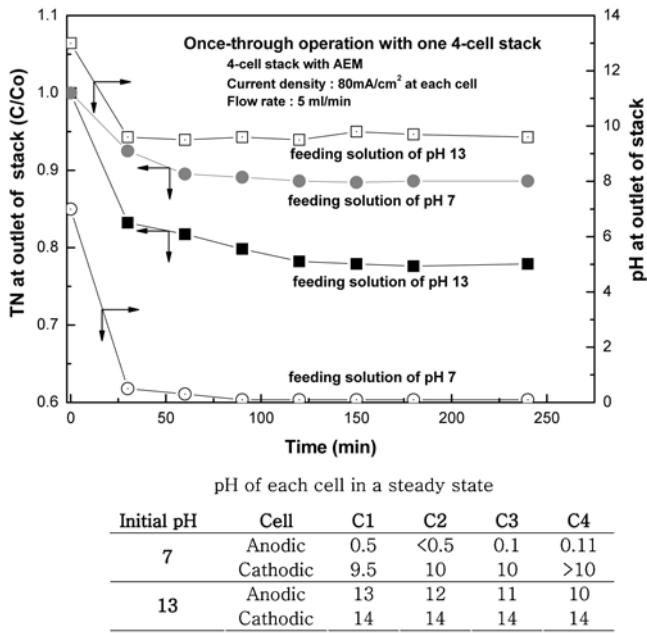


Fig. 4. Changes of TN concentrations in ammonia solutions at the outlet of one 4-cell stack with electrolytic time with feeding an ammonia solution of 1 M at pH 7 and 13.

서히 감소하지만 용액이 전해 반응기 4번째 셀을 나올 때까지 알칼리 분위기를 유지함을 볼 수 있다. 이러한 적층 전해 반응기에서 pH 거동은 Fig. 1의 결과로 해석될 수 있다. 즉, Fig. 1에서 설명한 음극과 양극에서 pH에 따른 물 분해 반응의 변화와 Fig. 1의 전해 반응시간에 대응되는 용액의 전체 반응기 체류시간 동안 전체 반응기 셀 내에서 공급된 전기량에 의해 설명될 수 있다. 이에 관해서는 Fig. 8에서 다시 자세히 언급될 것이다.

Fig. 4와 Fig. 1의 결과로부터 초기 암모니아 용액이 높은 pH를 가진다 하여도 분리막을 가지는 전해반응기의 양이온 방에서 어느 일정한 시간이 지나면 pH는 점차 낮아져 pH가 8 이하로 내려갈 수 있고 pH가 일단 8 이하로 내려가면 암모니아 용액의 pH는 쉽게 pH 1 까지 떨어져 암모니아의 효율적 질소화 분해를 위해 필요한 조건인 알칼리 분위기에서 벗어나 암모니아 분해 속도가 저하될 수 있음을 알 수 있다. 이것은 암모니아 전해 분해를 위해 양극 방의 수를 단순히 늘리는 것으로는 암모니아의 분해를 효율적으로 수행할 수 없다는 것을 의미한다. 이를 확인하기 위하여 4개의 셀이 직렬로 적층된 다단 전해 반응기 3조를 이용하여 여기에 암모니아 용액을 순차적으로 통과한 실험을 수행하였고 그 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5에는 정상상태에서 각 적층 전해 반응기에서의 암모니아 분해율 $(1 - C_{s,out}/C_{s,in})$ 과 각 전해 반응기까지의 누적 암모니아 분해율 $(1 - C_{s,out}/C_{feed})$ 및 각 음극방과 양극방의 pH 결과가 표로 함께 나타나 있다. 초기 pH 13의 암모니아 용액이 주입되는 1번째 적층 전해 반응기에서는 용액이 반응기를 통과하는 체류시간 동안에 용액의 pH가 10 이상의 알칼리 분위기를 유지하여 암모니아의 분해는 약 20% 정도로 유지되나, 2번째 적층 전해 반응기 중간 셀부터는 양극 방의 전해 반응이 식 (1)로 전환이 되면서 pH가 급격히 감소하여 이후 3차 반응기에서는 pH는 더욱 떨어져 용액이 산성화되면서 암모니아 분해 과정이 전극 표면에서 생성되는 OH radical에

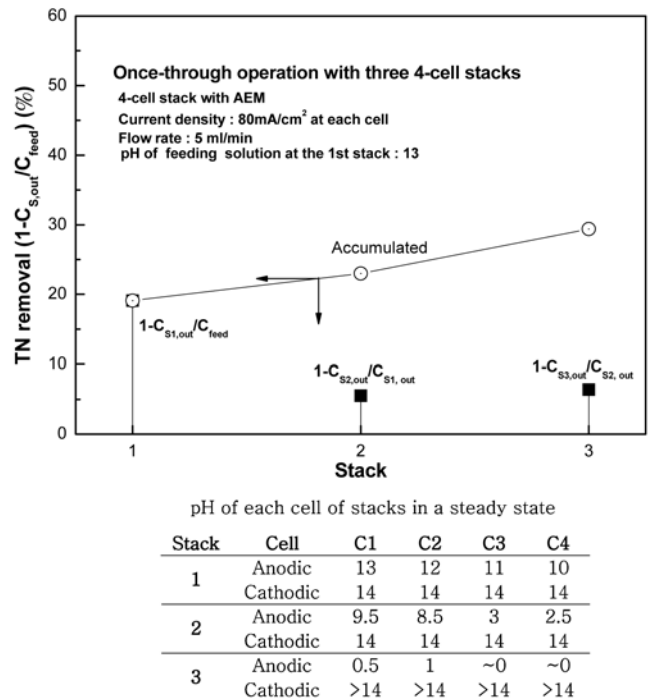


Fig. 5. Changes of TN removal and the accumulated TN removal in ammonia solutions at three 4-cell stacks in a steady state with feeding an ammonia solution of 1 M at initial pH 13.

의한 간접 산화로 전환되어 2, 3차 반응기에서의 암모니아의 분해는 약 7% 정도로 크게 감소됨을 볼 수 있고, 4셀이 적층된 3조의 반응기를 통한 암모니아의 최종 분해율은 약 29% 정도에 밖에 도달하지 못한다. 암모니아 분해를 증진시키기 위하여 반응이 진행되는 동안까지 용액의 pH를 높이 유지하기 위해서는 초기 암모니아 용액의 pH를 매우 높이거나 전해 반응 중의 변화된 pH를 보상하는 것이 필요하다. 이를 위해서 전해 초기나 전해 반응 중에 NaOH 등의 약품을 첨가하는 것은 2차 폐기물의 양의 증가와 전해 암모니아 분해 운전비를 증가시킬 수 있다. 본 연구에서는 이러한 문제를 극복하기 위하여 Fig. 1에서 Fig. 5까지의 결과로부터 암모니아를 효율적으로 분해하기 위한 새로운 암모니아 전해 분해 운전 개념을 도출하였다. 즉, 암모니아는 질소 화합물 중 산화가 상태가 가장 높은 상태로 음극에서는 분해가 되지 않는다는 사실과 음극 방에서는 암모니아 용액을 쉽게 높은 pH까지 만들 수 있다는 사실을 이용하여 양극 방으로 주입되는 암모니아 용액의 pH를 전해 반응기 내에서 자체적으로 조절할 수 있게 하는 Fig. 6과 같은 개념의 전해반응기를 고안하였다. 이 개념은 전해 반응기 앞에 암모니아 용액 pH-조정조를 두고 이 pH-조정조 용액의 일부를 음극방으로 순환하게 하여 pH가 높아진 음극방 용액과 주입되는 대상 암모니아 용액을 pH-조정조에서 섞이게 하여 전해 반응기 양극방으로 주입되는 암모니아 용액의 pH를 충분히 높게 하는 것이다. 이때 pH-조정조 용액은 음극방으로 순환되고 또 양극방으로 주입되므로 pH-조정조 용액의 pH는 다음 조건을 만족시키도록 충분히 높아야 한다. 음극방 순환 시에는 식 (4) 반응에 의해 음극방을 통과하는 과정에서 쉽게 OH가 만들어질 수 있도록 하고, 양극 방을 통과할 때까지는 H⁺이 대량으로 발생하는 식 (1)반응이 일어나지 않도록 양극방 주입되는 pH가

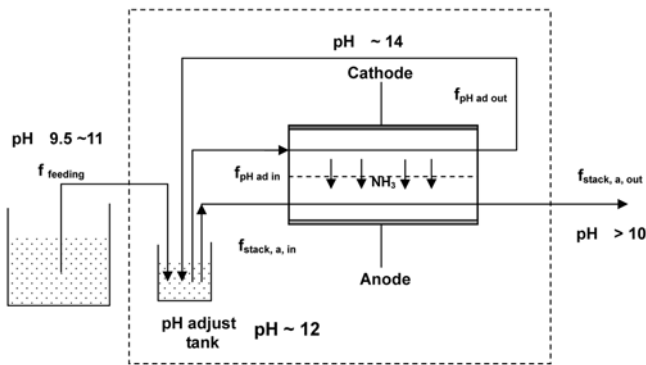
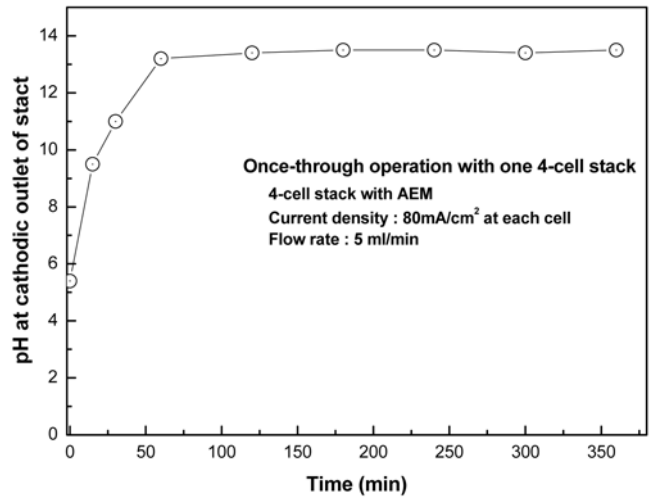


Fig. 6. A schematic diagram of a electrolyzer for ammonia decomposition with a self-pH adjustment.

충분히 높은 상태가 되어야 한다. pH-조정조로 주입되는 대상 암모니아 용액의 초기 pH가 너무 낮으면 pH-조정조 용액이 음극방을 순환한다 하여도 용액이 음극방을 통과하는 전해 반응 시간 동안 OH⁻를 발생시키는 식 (4)의 반응에 도달하기 어려우므로 대상 암모니아 용액을 Fig. 1(b)에서 보듯이 pH를 약 10-11 이상으로 높여 pH-조정조로 주입하는 것이 필요하다. 이런 조건이 만족되는 경우 음극방을 순환되는 용액은 쉽게 pH 14 정도까지 높아지고, 대상 암모니아 용액과 섞이는 pH-조정조의 용액은 반응시간에 따라 점차 높아져 양극방을 통과하는 시간 동안에는 양극방에 알칼리를 유지할 수 있을 정도의 pH로 조정될 수 있다. 초기 암모니아 용액의 pH를 조절을 위해 암모니아 용액에 약품 첨가 방법을 사용하는 것이 아닌, 암모니아 용액을 또 다른 전해 반응기의 음극방만을 통과하게 암모니아 분해 반응기에 주입 전에 pH를 10-11 이상으로 조절하는 전해 pH-증진 단계(pH-boosting stage)를 도입할 수 있다. 이러한 개념과 위에서 언급한 pH-조정조를 가지는 암모니아 전해 분해조를 결합하면 대상 암모니아 용액에 pH 조절을 위한 어떠한 염이 첨가되지 않으며 전해 반응계에서 높은 알칼리 분위기를 유지하면서 암모니아를 분해시킬 수 있는 개념의 연속식 salt-free 암모니아 전해 분해 공정을 Fig. 7과 같이 구성할 수 있다. 이때 한 전해



pH of each cell in a steady state				
Cell	C1	C2	C3	C4
Anodic	2	1	<1	<1
Cathodic	9	10	13	14

Fig. 8. pH change in ammonia solutions at the outlet of one 4-cell stack with electrolytic time with feeding an ammonia solution of 1 M at pH 5.5.

반응기의 셀 수는 용액이 반응기를 통과하기까지 식 (1)의 반응에 의한 양극 용액의 pH가 급격히 변화되지 않도록 그 셀 수를 조절하는 것이 필요하다.

Fig. 8에는 pH-조정조로 주입되는 암모니아 용액의 pH를 사전에 약 10-11 이상으로 충분히 높이는 것이 계에 화학 약품의 첨가 없이 전해적 방법으로 가능한 가와, pH-조정조 용액의 음극방으로 순환이 어는 정도 pH 조절에 영향을 줄 수 있는가를 보기 위하여 음이온 교환막을 가지는 4개의 셀이 직렬로 적층된 전해 반응기에 초기 pH 5.5를 가지는 암모니아 용액을 2.3 ml/min 유속으로 음극방을 통과시켜 전해 반응기를 나오는 pH를 관찰한 결과가 나타나 있다. 이때 양극방에는 암모니아가 없는 0.1 M Na₂SO₄ 전해액만을

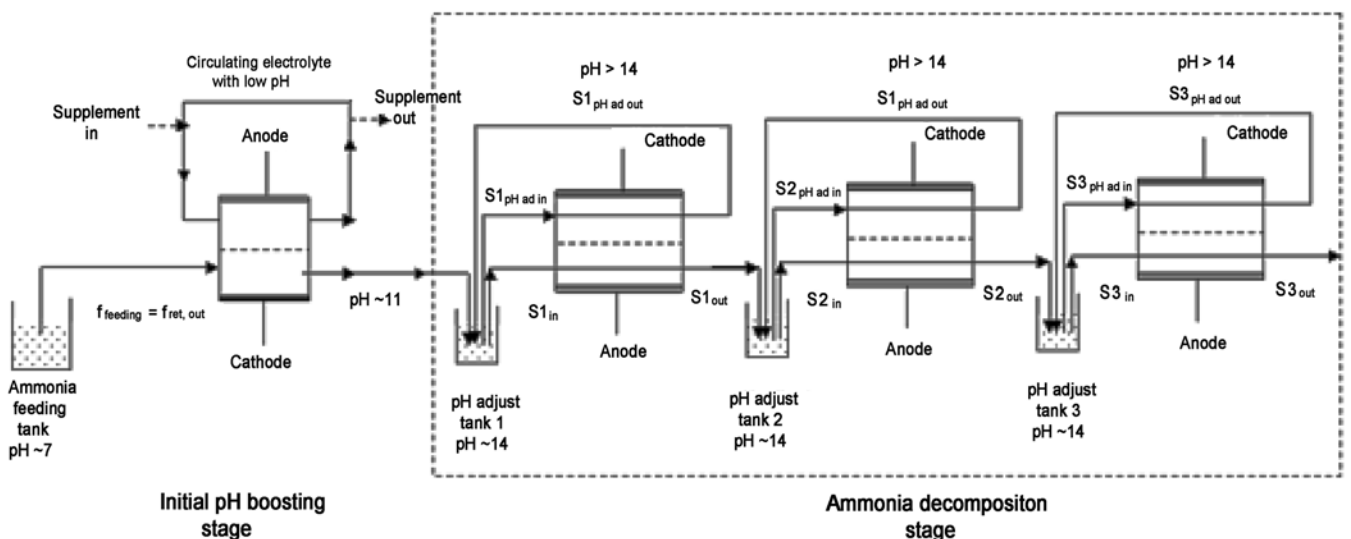
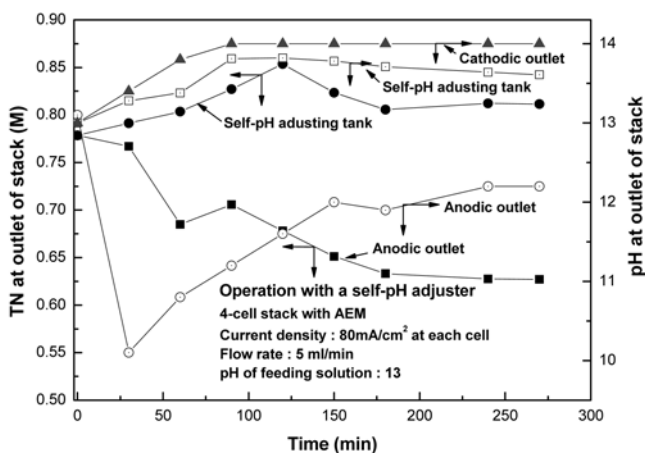


Fig. 7. A schematic diagram of a salt-free electrolytic ammonia decomposition system.

통과시켰다. 반응기 출구에서 pH는 약 50분 만에 정상상태에 도달하는 것을 볼 수 있고 pH는 14에 도달하는 것을 볼 수 있다. 정상 상태에서 반응기 음극방에서는 pH가 점차 상승하여 4번째 셀에서 pH가 14에 도달하는 것을 볼 수 있고 양극방에서는 pH가 1 이하로 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이때 음극방의 암모니아의 약 4% 정도만이 막의 확산을 통해 양극으로 이동되었음을 실험적으로 관찰하였다. Fig. 1에서 65 ml의 용액이 순환되는 단일 전해 셀에서 초기 pH 4.9인 용액이 pH 13에 도달하는데 90분이 걸리는데 이때 단위 전해 용액 부피에 공급된 전기량은 152 C/ml이고, Fig. 8에서 암모니아 용액이 2.3 /min 주입 시 3번째 음극방까지 통과한 후 pH 13에 도달되었고 이때까지 용액의 체류시간은 약 21.5분으로 각 16.5 ml의 부피를 가지는 셀에 1.84 A가 공급되므로 3번째 음극방까지 용액에 공급된 전기량은 143.8 C/ml로 단일 전해 셀에서 동일한 pH 13에 도달될 때의 전기량과 거의 일치함을 알 수 있다. 이것은 용액의 pH 변화는 용액에 공급된 전기량에 비례함을 의미하는 것이다. Fig. 8의 결과로부터 암모니아 용액은 쉽게 전해적인 방법으로 pH가 14까지의 알카리 용액으로 변화시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 9에는 Fig. 8에서처럼 전해적인 방법으로 암모니아의 pH를 사전에 13으로 조정시킨 용액을 Fig. 6의 pH-조정조를 가지며 4개의 셀이 직렬로 적층된 전해 반응기에 5 ml/min로 주입 시 반응기 출구에서의 전해 반응 시간에 따른 암모니아 용액의 TN 변화와 pH 변화가 나타나 있으며, 이때 정상상태에서 각 단위 셀의 음극방과 양극방에서의 pH가 표로서 함께 나타나 있다. 음극방의 pH는 시간에 지남에 따라 pH가 점차 14까지 도달하며 pH-조정조의 pH는 음극방으로 순환되는 용액의 pH가 증가함에 따라 증가하여 약 13.8 정도를 유지하고, 양극방을 나오는 pH는 처음에는 떨어지다 pH 조정조의 pH가 상승함에 따라 다시 상승하여 정상상태에서 최종 반응을 나올 때 약 12.5를 유지함을 볼 수 있다. 이때 4 개의 양극방을 관통한 암모니아의 분해율은 약 20% 정도 이었다. Fig. 10에



pH of each cell of stack in a steady state

Self pH-adjust tank	Cell	C1	C2	C3	C4
13.5	Anodic	14	14	13	12.5
	Cathodic	14	14	>14	>14

Fig. 9. Changes of TN concentrations and pH in ammonia solution at the outlet of a 4-cell stack with a self-pH adjuster with electrolytic time with feeding an ammonia solution of 1 M at pH 13.

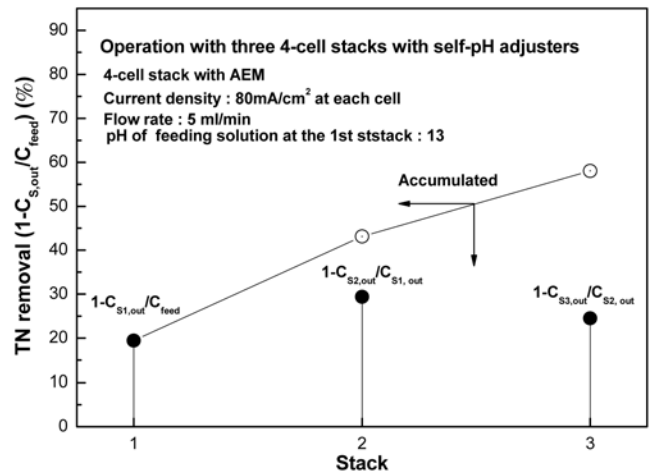


Table pH of each cell of stacks in steady state

Stack	Self pH-adjust tank	Cell	C1	C2	C3	C4
1	13.8	Anodic	14	14	13	12.5
		Cathodic	14	14	>14	>14
2	13.8	Anodic	13	13	12	11
		Cathodic	14	14	14	14
3	13.7	Anodic	13	12	11	10
		Cathodic	14	14	14	14

Fig. 10. Changes of TN removal and the accumulated TN removal in ammonia solution at three 4-cell stacks with self-pH adjusters in a steady state with feeding ammonia solutions of 1 M at pH 13.

는 Fig. 7과 같이 pH-조정조를 가지는 4개의 셀이 직렬로 적층된 다단 전해 반응기 3조를 순차적으로 통과 시켰을 때의 정상상태에서 각 전해 반응기에서의 암모니아 분해율 ($1-C_{s,out}/C_{s,in}$)과 각 전해 반응기까지의 누적 암모니아 분해율 ($1-C_{s,out}/C_{feed}$) 및 각 음극방과 양극방의 pH 결과가 함께 나타나 있다. Fig. 5의 pH-조정조가 없는 경우와는 다르게 암모니아 용액이 1, 2, 3번째 모든 적층 전해 반응기 출구에서 pH가 10 이상의 높은 알카리 분위기를 유지하여 각 전해 반응기에서 암모니아 분해율은 모두 20% 이상을 유지하고 다단 전해 반응기를 3조 통과한 최종 암모니아 분해율은 거의 60%에 도달함을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터 암모니아를 분해하기 위하여 계에 어떠한 염도 첨가하지 않으며 암모니아를 분해시킬 수 있는 Fig. 7의 연속식 salt-free 암모니아 전해 분해 공정이 충분히 가능하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에서 보듯이 암모니아 분해 시 염소이온의 존재는 양극에서 생성되는 차아염소산 이온 등에 의해 암모니아 분해가 증진되므로, 전체 반응 계에서 높은 pH를 유지할 수 있는 Fig. 7과 공정에서 염소이온이 혼합되면 암모니아 분해는 더욱 증진될 것으로 생각된다. Fig. 11에는 Fig. 10의 실험에 15 g/l의 NaCl을 첨가한 후 정상 상태에서 각 전해 반응기에서의 암모니아 분해율과 누적 암모니아 분해율 및 각 음극방과 양극방의 pH 결과가 나타나 있다. NaCl이 첨가되지 않은 Fig. 10에서 보다 각 전해조의 암모니아 분해율이 15% 정도씩 증가하여 각 적층된 반응기에서 암모니아 분해율은 약 35% 이상으로 최종 암모니아 분해율은 거의 80% 정도까지 도달됨을 볼 수 있었고, 이때 GC 분석에 의한 양극방에서 발생 가스를 분석을 하여 보면 총 발생 가스 중의 93% 정도가 N_2 가스이며 7% 정

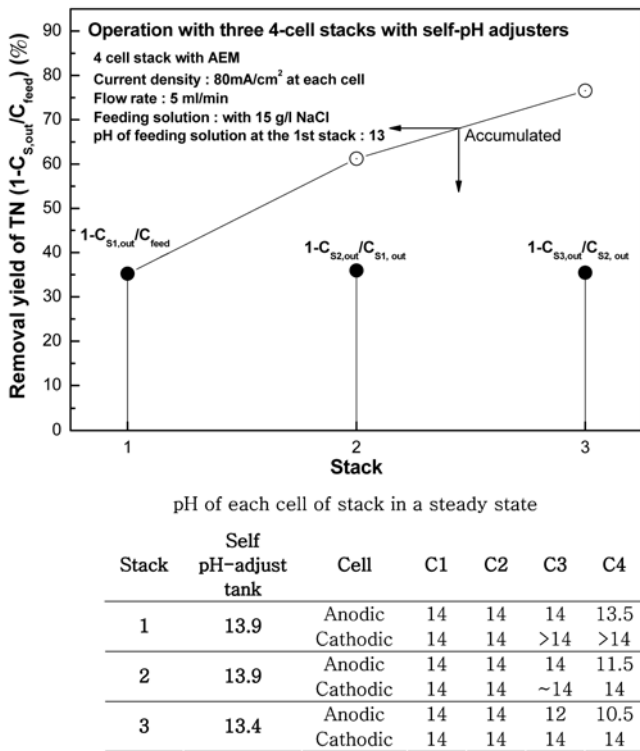


Fig. 11. Changes of TN removal and the accumulated TN removal in ammonia solution at three 4-cell stacks with self-pH adjusters in a steady state with feeding ammonia solutions of 1 M with and without chloride ions at pH 13.

도만이 O₂인 것으로 관찰되었다. 이상의 결과로부터 암모니아 용액은 Fig. 7과 같이 자체 pH-조정조를 가지는 연속식 전해 공정에 의해 염의 첨가를 최소화하면서 환경에 무해한 질소로 효과적으로 분해할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

암모니아 용액을 전해 분해 시 양극방에서는 pH 8 이하에서 H⁺이 생성되는 물 분해 반응이 일어나며, 음극방에서는 pH 11 이상에서 OH⁻이 생성되는 물 분해 반응이 일어나 암모니아 용액의 pH를 크게 변화시켰으며, 음이온 교환막을 사용하는 경우가 양이온 교환막을 사용하는 경우보다 양극방에서 암모니아 분해에 유리한 알칼리 분위기를 쉽게 유지할 수 있었다. 본 연구에서 제시된 자체적으로 pH를 조절 기능을 가지는 암모니아 전해 반응기를 이용하는 Salt-free 암모니아 전해 분해 공정은 효과적으로 암모니아를 연속적으로 환경에 무해한 질소로 분해할 수 있었으며 이때 사용되는 모든 양극방에서는 pH를 10 이상으로 유지할 수 있었다. 이러한 공정에 염

소이온이 첨가되는 경우 암모니아를 연속적으로 80% 정도까지 분해할 수 있었다.

참고문헌

- Feng, C., Sugiura, N., Shimada, S. and Maekawa, T., "Development of a High Performance Electrochemical Waste Water Treatment System," *Journal of Hazardous Materials*, **B103**, 65-78 (1992).
- Bae, S. K. and Park, S. C., "The Study on the Removal of Ammonia in Wastewater by Electrochemical Method," *J. of Kor. Soc. Env. Eng.*, **6**(1), 44-55(1984).
- Lin, S. H. and Wu, C. L., "Electrochemical Removal of Nitrate and Ammonia for Aquaculture," *Wat.Res.*, **30**(3), 715-721(1996).
- Bouwer, E. J. and Crowe, P. B., "Biological Process in Drinking Water Treatment," *J. AWWA*, **80**(9), 82-93(1988).
- Lopez de Mishima, B. A., Lescano D., Holgado, M. T. and Mishima, H. T., "Electrochemical Oxidation of Ammonia in Alkaline Solutions: its Application to an Amperometric Sensor," *Electrochimica Acta*, **43**, 395-404(1997).
- Gootzen J. F. E., Wonders, A. H., Visscher, W., Santen R. A. V., "DEMS and Cyclic Voltammetry Study of NH₃ Oxidation on Platinized Platinum," *Electrochimica Acta*, **43**, 1851-1861(1997).
- Vooy, A. C. A., Koper, M. T. M., Santen, R. A. and Veen, J. A. R., "Mechanisms of Electrochemical Reduction and Oxidation of Nitric Oxide," *J. Electroanal. Chem.*, **506**(2), 127-137(2001).
- Kim, K. W., Kim, Y. J., Kim, I. T., Park, G. I. and Lee, I. H., "Electrolytic Decomposition Mechanism of Ammonia to Nitrogen at IrO₂ Anode," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 524-531(2004).
- Kim, K. W., Kim, Y. J., Kim, I. T., Park, G. I. and Lee, I. H., "Electrochemical Decomposition Characteristics of Ammonia by the Catalytic Oxide Electrodes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 524-531(2004).
- Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Kim, K. H., "Study on the Electroactivity and Non-Stoichiometry of a Ru-Based Mixed Oxide Electrode," *Electrochimica Acta*, **46**, 915-921(2001).
- Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H. and Chung, B. I., "A Study on Performance Improvement of Ir Oxide-Coated Titanium Electrode for Organic Destruction," *Electrochimica Acta*, **47**, 2525-2531(2002).
- Bryabt, E. A., Fulton, G. P. and Budd, G. C., "Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water," Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1992).
- Boodts, J. F. C. and Trasatti, S., "Effect of Composition on the Electrocatalytic Activity of the Ternary Oxide Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)SnO₂," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(12), 3784-3789(1990).
- Trasatti, S., "Electrocatalysis in the Anodic Evolution of O₂ and Cl₂," *Electrochimica Acta*, **29**, 1503-1512(1984).