

産業廢水로부터 電解處理에 의한 脫窒 研究 및 特許 分析[†]

*李 喆 京

金烏工科大學校 新素材시스템工學部

Basic study and patent analysis of electrochemical denitrification from industrial wastewater[†]

*Churl Kyoung Lee

School of Advanced Materials & System Eng., Kumoh National Institute of Technology,
1 Yanghodong, Gumi, Kyungbuk, 730-701, Korea

요 약

탈질 특허분석과 전해기초연구를 통하여 수용액으로부터 질소의 환원제거에 대하여 조사하였다. 세계적으로 수용액으로부터 질소를 제거하는 방법으로 생물학적 기술과 산화환원 기술이 개발되고 있으며, 최근 들어 전해기술에 대한 특허출원도 증가하고 있다. 전해법에서 Fe를 음극으로 Pt를 양극으로 채택한 정전류 전해법에 의하여 1시간동안 총질소를 47% 이상 제거할 수 있었다. 질소 함유 폐수를 처리하는 효율적인 방법은 폐수 특성에 맞는 기술의 조합이라고 말할 수 있다. 예를 들어 고농도 질소 함유 폐수를 소량 배출하는 경우 화학적 처리와 전해법의 조합으로 질산성 질소를 아질산성 질소로 일차 전환시켜 전해효율을 극대화시키면서 2차오염원인 용해 금속이온을 전해과정에서 음극에 환원 회수하는 방법 등이 실용화에 유리하다고 말할 수 있다.

주제어 : 산업폐수, 탈질, 특허분석, 전해처리

Abstract

Denitrification from aqueous solution was investigated through patent analysis and electrochemical denitrification experiment. Among several candidates, biological treatment and oxidation/reduction method are mainly discussed. Recently, patent pending concerning to electrochemical treatment is increasing. Based on basic electrochemical study, total nitrogen was removed up 47% by 1-hour galvanostatic electrolysis with Fe cathode and Pt anode. More applicable technique to industry could be mentioned combination of two or more technologies suitable to waste water characteristics. In the case of small and concentrate effluent, combination of chemical and electrochemical treatment would be recommendable because nitrate could be easily converted to nitrite by chemical treatment, and in that case denitrification by electrolysis becomes more efficient and metal ions from chemical treatment can be recovered during electrolysis.

Key words : Industrial Waste Water, Denitrification, Patent Analysis, Electrochemical Treatment

1. 서 론

강, 호수와 바다에서 수질 중 질소와 인 성분은 부영양화를 초래하고 녹조를 발생시키는 주요인이 된다. 총 질소 0.5 ppm 이상, 총 인 0.03 ppm 이상에서 적조가

발생할 가능성이 매우 높아 환경적으로 민감한 오염원이며, 인과 질소가 지하로 유출되면 지하수를 오염시켜 청색증(blue baby syndrome)이나 암을 유발하는 원인이 되기도 한다.

최근 국내에서도 수질환경보전법을 강화하여 수질오염을 원천적으로 해소하기 위하여 2003년부터 시행중인데, 주요 내용은 총 질소 허용기준을 청정지역은 30 ppm 이하로 그리고 가. 나. 특례지역은 60 ppm 이하 규정하고

[†] 2007년 8월 17일 접수, 2007년 10월 17일 수리

*E-mail: cklee@kumoh.ac.kr

있다. 또한 단속 대상 시설을 전국 모든 지역, 모든 폐수 배출업소로 확대하는 것을 골자로 하고 있다.

수용액 중의 용존 질소는 산소 혹은 수소와 결합하여 다양한 화합물을 형성하며, 주로 질산성 질소(nitrate, NO_3^-), 아질산성 질소(nitrite, NO_2^-), 혹은 암모늄 이온(NH_4^+) 형태로 존재한다. 가장 흔한 형태의 질산이온은 수용액 중에 낮은 농도로 존재하며, 화학적으로 안정한 상태를 유지한다. 열역학적으로 보면 질산이온의 표준 전위는 매우 높아 귀하기(noble) 때문에 강력한 산화제 역할을 하면서 자신은 환원하여 질소기체(N_2) 혹은 암모니아(NH_3)로의 변환이 가능하다. 그러나 일반적인 화학상식으로는 질산이온은 2M이하의 농도에서는 환원이 어렵다고 알려져 있다. 이는 질소의 환원반응이 열역학적으로는 가능하지만 속도론적으로 매우 느린 반응이기 때문이며, 이를 실현하기 위해서는 특별한 환경, 즉, 고온, 고압, 촉매, 에너지 공급을 필요로 하게 된다^{1,2)}.

수용액으로부터 질소를 제거하는 기술은 크게 물리·화학적 기술과 생물학적 기술로 나눌 수 있으며, 물리·화학적 기술은 다시 물리적 기술, 화학적 기술 그리고 물리화학적 기술로 나눌 수 있다.

생물학적 기술은 미생물을 이용하는 방법을 통칭하는 것으로 일반적으로 성상이 일정하고 대용량처리에 효과적이다. 다만 설치 면적이 크고 설비비용이 많이 들며, 운전 조건(pH, 폐수의 종류)이 까다롭고 처리시간이 긴 단점이 있다. 게다가 추가 탄소원 투입에 따른 COD 증가 요인이 제공되고 다량의 슬러지가 발생하며, 특히 중금속을 함유한 폐수 처리 효율이 저조하며, 미생물의 사멸 우려와 미생물 비용 증가도 실용화에 걸림돌이 되고 있다.

이온 교환법, 막 분리법, 증발 농축법 등의 방법은 물리적인 기술이라 할 수 있는데, 이온 교환은 경제적인 관점에서 가능하나 분리되어 처리되어야 할 SO_4 , Cl^- , NO_3^- 와 같은 음이온들이 다량 녹아 있는 경우 처리가 쉽지 않다. 막 분리에 의한 제거는 막이 상당히 고가이고 침전물에 의한 막의 막힘 현상에 의해 조업이 자주 중단되는 단점이 있다. 증발 농축의 경우 에너지의 소모가 많은 단점이 있다. 또한 이러한 물리적인 방법은 질소의 원천제거가 아닌 농축과정이므로 농축액의 재처리가 별도로 필요한 단점이 있다.

산화제, 환원제 혹은 침전제를 첨가하여 질소를 제거하는 화학적 처리기술은 성상의 종류에 따라 유연하게 공정을 조절할 수 있는 장점이 있는 반면에 질소의 원천제거가 어렵고 2차 오염이 발생하는 단점이 있다. 특

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

국내 도금, 염색 등의 질소 함유 폐수를 발생하는 업체의 대부분은 영세하고 함유된 질소의 성상이 업체별, 공정별로 매우 다르며, 또한 설치공간이나 자금, 그리고 운영에 필요한 전문기술이 부족한 것이 현재의 실정이다. 따라서 영세한 폐수 발생 업체의 경우, 복잡한 성상의 폐수를 처리함에 있어 기본적으로 설치 및 운전비용이 적게 들면서 작업조건이 용이하여 현실적으로 산업 현장에 적용가능한 기술을 절실히 필요로 하고 있다.

최근 들어 전기화학적 방법에 의한 탈질기술이 소개되면서 환원 목적물을 얻는 과정에서 폐기물의 발생 없이 폐수로부터 질산성 질소를 빠르게 제거하는 것이 가능하다는 점과 설비의 소형화와 저렴한 운전비용이 가능하기 때문에 많은 관심을 가지게 되었다. 그러나 수용액중 질소는 존재성상과 산화/환원 반응기구가 복잡하여 전기화학적 촉매반응으로 질산성 질소를 질소 가스나 암모니아로 환원시키는 방법은 큰 설비 및 운전비용이 필요 없는 대신에 성상에 맞는 전해설비의 설계 및 운전에 많은 기술을 요하는 단점이 있다.

따라서 본고에서는 특허를 중심으로 수용액으로부터 탈질에 관한 기술동향을 분석하고 특히 전기화학적 탈질에 대한 기초연구를 수행하였으며 그 결과로부터 전해기술의 응용 가능성 여부를 알아보고자 하였다. 또한 전극재질에 따른 질소화합물의 환원거동과 촉매능에 대하여서도 조사하였다.

2. 탈질 관련 산업분야

용존 질소의 화학적 성질과 탈질에 대한 연구는 광범위하게 이루어지고 있으며, 분야를 살펴보면 다음과 같다.

2.1. 음용수분야

음용수 특히 지하수는 질소 오염의 가능성이 항상 존재한다. 오염원으로 보면 화학비료, 축산폐수, NO_x 의 용존 등을 들 수 있다³⁾. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 청색증 혹은 발암의 원인이 되므로 음용수의 총질소 함량을 규제하고 있다. 그러나 물로부터 질소를 제거하는 것은 매우 어려운데 이는 질소이온의 용존농도와 화학적 안정성에 기인한다. 이온교환, 역삼투압, 생물학적 처리 등의 다양한 기술이 대규모로 적용되고 있지만 아직도 많은 연구 여지가 남아있다.

2.2. 원전 폐수

질소 성분이 고농도로 존재하는 원전폐수를 고체화하여 처리하기도 한다. 그러나 이러한 폐기물이 고온 환경에 처하면 질소성분은 분해되어 NO_x와 같은 공해물질을 발생하게 된다. 따라서 이러한 원전 폐기물로부터 질소성분의 제거는 필수적이 되고 있으며, 질산이온은 암모니아 혹은 세라믹으로의 전환, 전기화학적 파괴, 생물학적 탈질, 화학적 환원, 수열처리 혹은 하소와 같은 다양한 기술로 처리가 가능하다. 그러나 현재까지 최선의 처리법에 대해서는 논란의 여지가 많으며, 많은 연구를 필요로 하고 있다.

2.3. 산업 폐수

산업에서 질소성분은 다양한 형태로 사용되는데 특히 도금, 염색, 금속 후처리 등에서 고농도 질소 함유 폐수가 발생되고 있다. 질소성분과 농도, 발생규모, 배출기준 등에 따라 전기화학적 환원, 생물학적 탈질, 화학적 환원, 증발농축 등과 같은 다양한 기술을 시도하고 있지만 현재까지 만족할 만한 기술은 아직 개발되지 않고 있다.

2.4. 질소화합물의 제조

최근 새로운 화합물의 기대에 부응하여 다양한 고질소화합물(N₂O, N₂H₄, NH₃ 등)에 대한 수요가 발생하면서 기존의 기술로는 제조가 어렵거나 높은 제조단가를 해결하는 다양한 방법이 시도되고 있으며, 공업적으로 효율적인 제조법에 대한 기술개발도 세계적으로 이루어지고 있다.

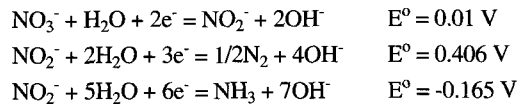
3. 탈질 전해 기초연구

3.1. 전해법에 대한 기존연구

수용액으로부터 질소를 전기화학적으로 제거하는 연구는 다양하게 이루어지고 있는데, 특히 원전폐수에 대한 연구가 가장 많이 이루어졌다. Fig. 1에서 보는 바

와 같이 수용액 중의 질소는 다양한 화합물 형태로 존재할 수 있으며, 환원전위와 환경에 따라 환원경로가 달라지면서 다양한 중간생성물이 생성된다.

질소 성상과 수용액의 pH에 따라 질소의 환원거동에 많은 의견이 있지만 아직까지 정설로 받아들여지는 반응기구는 없는 실정이다. 염기성 용액에서 질소 환원반응기구에 대한 기존 연구결과⁴⁾에서 보면 아래와 같이 3 반응이 동시에 발생한다고 하였다.



최근 특히에 탄소강의 매립관의 부식을 억제하기 위해 전해법을 적용하면서 수용액 중의 질소를 암모니아로 전환되는 기술에 대해 언급되어 있다. 또한 음용수로부터 탈질을 전기화학적으로 제거하는 기술에 대한 특허도 있지만 전해기술의 실용화 정도는 아직 미미하다.

3.2. 탈질전해 기초연구결과

수용액중의 질산성 질소의 전해 환원거동을 알아보고자 전기화학적 실험을 수행하였다. 전해 셀은 삼원 전극계로서 단일금속(Cu, Zn, Ni, Pt, Pd, Au, Ag, Fe, glassy carbon)을 음극으로 하면서 전극면적을 1cm²로 하였다. 양극은 음극 면적의 5배인 Pt wire를 사용하였다. 기준전극으로 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다. 전해액으로는 NaNO₃ 시약을 사용하였으며, 질소 함량을 1,000ppm로 일정하게 하였고, NaOH로 첨가로 초기 pH를 11.5로 일정하게 유지하였다. EG&G사의 Potentiostat/Galvanostat 273A에 의하여 순환 전위 주사법(cyclic voltammetry)으로 전위를 제어하고 전류밀도를 측정하였으며, 전위의 범위는 OCV(open circuit voltage)에서 -1.4V까지로 하였다.

Fig. 2는 상온에서 음극의 종류에 따른 질산성 질소의 cathodic voltammetry이다. 사용된 음극 전극 중에서 Au, Ag, glassy carbon을 사용하였을 경우에는 질산성

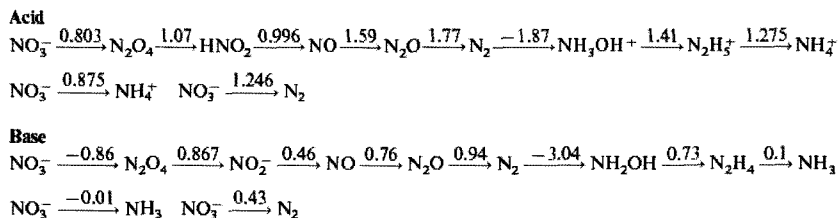


Fig. 1. Reduction mechanism of nitrogen compounds and their standard potentials²⁾.

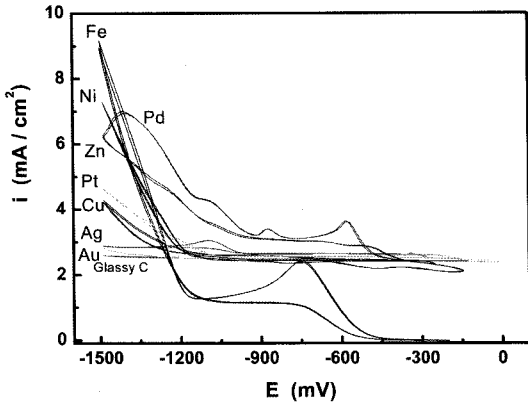


Fig. 2. Cathodic voltammetry of different cathode materials (25°C, total nitrogen 1,000 ppm, pH 11.5).

질소의 제거 반응이 거의 일어나지 않았으며, Fe>Pd>Ni>Zn>Pt>Cu 순서대로 환원전류가 높게 나타났다.

질소 환원에 대한 촉매능이 우수한 Fe의 경우를 보면 -750 mV에서 환원피크를 관찰할 수 있는데, 이는 수소발생과 아질산성 질소의 생성이 중첩된 것으로 생각되어진다. Pd의 경우 환원피크가 -500 mV, -850 mV, -1100 mV 등에서 나타나는데, 수소발생과 2가지 이상의 질소환원 중간생성물(NO₂, NO 등)에 의한 것으로 생각된다. Ni의 경우는 Fe 보다 환원전류는 작지만 염기성 용액에서 내식성이 있는 재료이기 때문에 내구성 면에서는 Fe보다 우수한 전극재료라 말할 수 있다.

Fig. 3은 일정 전류를 인가하면서 시간에 따른 용액 중 질소 함량을 측정하여 나타낸 것이다. 적용된 음극은 Zn, Fe, Pb, Pt이며 양극은 Pt전극으로 고정하였다. 사용된 전극면적은 132cm²를 사용하였고, 반응기의 용량은 1L이며, 1시간 동안에 반응하였고, 시간에 따라서 총질소 함량을 측정하였다. 이때 질산성 질소의 초기 농도는 350 ppm이며, 사용된 전류밀도는 60 mA/cm²으로 실험을 하였다.

용액중의 질소 성분의 측정은 질소 화합물의 표준용액(질산성 질소, 아질산성 질소 및 암모니아)을 이용해서 검광선을 측정한 뒤 측정시료 25 ml씩을 취하여 표준용액 전처리방식과 동일하게 염산 5 ml씩을 투입하고 희석한 후 자외선 흡광도법을 이용하여 분석을 하였다

Cyclic voltammetry 결과와는 다르게 질산성 질소의 제거율이 Zn>Fe>Pb 순서대로 나타났다. 정량적으로 보면 Zn, Fe, Pb, Pt 순서대로 1시간 이후에 질산성 질소 제거율은 66.8%, 47.5%, 20.3%, 0%로 나타났다.

사용된 음극 전극 중에서 Pt를 사용하였을 경우에는

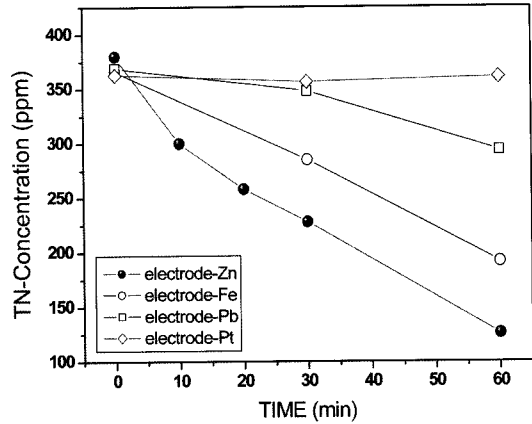


Fig. 3. Removal efficiency of total nitrogen at various cathode materials.

질산성 질소의 제거 반응이 거의 일어나지 않았으며, 이는 수소과전압(hydrogen overpotential)이 낮은 Pt의 경우 수소의 흡착이 질산성 질소의 흡착을 억제하기 때문으로 생각되며, Bockris와 Kim의 연구결과⁴⁾와 일치한다. 그에 반하여 수소과전압이 큰 Pb를 음극으로 채택하는 경우 수소흡착은 억제되지만 질소환원에 대한 촉매능 역시 낮아 질소제거율은 낮았다. 그리고 수소농도가 낮은 알칼리 용액에서의 질소환원이 산성용액에 비하여 유리할 것으로 생각되며, 촉매능의 손실이 없는 한 음극표면의 부동태 피막이 전극의 내구성을 향상시킬 것으로 생각된다.

Zn이 Fe에 비하여 질소제거율이 높은 이유는 질소의 제거가 환원전류 뿐만 아니라 Zn와 질산이온(혹은 아질산이온)이 galvanic couple을 이루면서 Zn이 용해되면서 질소이온의 환원을 촉진하기 때문으로 생각된다. 실제로 질소함유 폐수의 처리에서 Zn 분말 투입하여 Zn를 용해시키면서 질소 이온을 환원시키는 화학적 기술을 적용하기도 한다.

4. 탈질 관련 특허 분석

국내의 등록특허, 공개특허를 대상으로 탈질에 대한 자료를 검색하였으며, 미국(USPTO, DELPHION), 유럽(EPO), 일본(PAJ), 한국(KIPRIS)을 검색대상으로 이용하였다. 검색조건은 다음과 같다.

- ① Title 혹은 Abstract에서 해당 키워드 또는 IPC 분류 검색
- ② 키워드: nitr*, 탈질*, 질*, NO_x, NO₂, NO₃

③ IPC 분류: C02F: Treatment of water, waste water, sewage, or sludge

이러한 검색으로 중복결과를 제거하여 약 2,000건을 찾았으며, 이를 분석의 기초자료로 사용하였다.

4.1. 탈질특허 동향 분석

1973년 “Method of biologic purifying of waste water from nitrates and/or nitrates and organic compounds”⁵⁾ 라는 제목으로 소련에서 첫 특허가 출원되었으나, 폐수에서 질소 또는 질소 화합물의 제거에 대한 특허가 본격적으로 출원되기 시작한 것은 1978년대부터이다. Fig. 4는 출원연도에 따른 출원건수 및 누적건수를 나타내었다. 1990년도 이후에는 출원건수가 서서히 증가하여 2001년도에는 무려 164건이나 출원되었다. 2002년과 2003년에는 출원이 급격한 감소세를 보이는데 이는 최근 2년간에 출원된 특허들은 아직 많은 수가 심사단계에 있거나, 공개가 되지 않았기 때문으로 판단된다.

4.2. 탈질기술에 따른 출원 분석

특허상의 탈질 기술을 편의상 생물학적 처리와 물리화학적 처리기술로 분류하여 기술내용을 분석하고자 하였다. 생물학적 처리방법에는 호기성 공정을 이용한 생물학적 처리, 특징 있는 미생물을 이용한 처리 또는 호

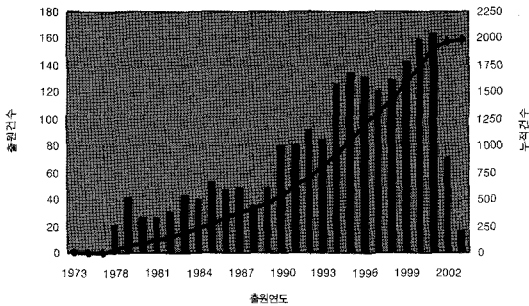


Fig. 4. Chronological patent application trend of denitrification.

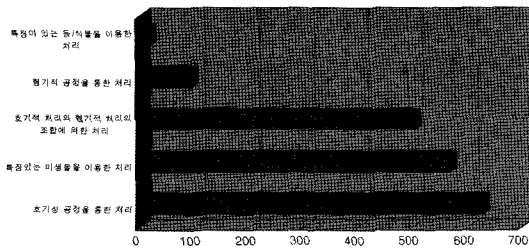


Fig. 5. Patent technology trend of biological denitrification.

기적, 혐기적 처리에 의한 방법이 주를 이루었다. 세부 기술별 특허출원 현황은 Fig. 5와 같으며, 세부기술의 종류에는 동/식물을 이용한 질소처리, 여과상을 사용한 것, 움직이는 접촉제, 충전제를 사용한 것, diffuser, aeration, 산소 또는 산소 과잉 기체를 사용한 것, 또는 표면 폭기에 의한 활성오니의 처리 방법 등이 포함되어 있었다.

물리화학적 처리기술을 크게 Fig. 6과 같이 나누어 출원건수를 분석해 보면, 특정 용존 화합물의 제거에 의한 처리방법과 산화에 의한 처리, 전기화학적 방법에 의한 처리 기술이 주를 이루는 것을 볼 수 있다. 특정 용존 화합물의 제거 처리방법은 규소화합물, 중금속화합물, 철 또는 망간 등의 화합물에 의한 처리방법이 있으며, 산화에 의한 처리방법에는 공기에 의한 산화, 할로젠 또는 할로젠 화합물에 의한 산화, 오존에 의한 산화 처리방법이 있었다.

물리화학적 기술 중에서 본고에서 초점을 두고 있는 전해기술을 세부적으로 살펴보면 전기화학적 처리방법 관련 특허는 1979년 영국에서 “Electrolytic working-up of ammonium nitrate solution”⁶⁾ 제목으로 첫 출원되었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 1991년에 급속도로

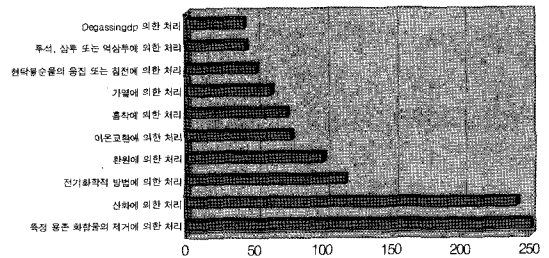


Fig. 6. Patent technology trend of physicochemical denitrification.

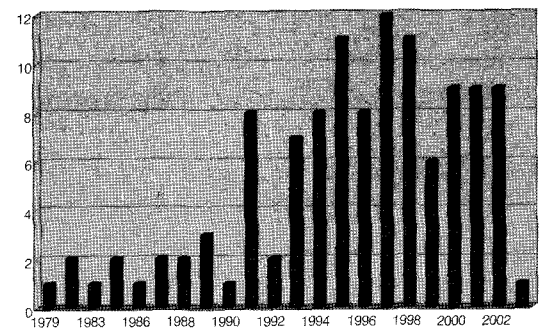


Fig. 7. Chronological patent application trend of electrochemical denitrification.

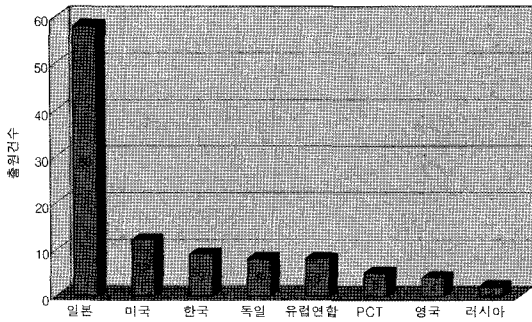


Fig. 8. National patent application trend of electrochemical denitrification.

출원이 증가하기 시작하여 1997년에는 가장 많은 12건이 출원되었다. 2003년의 출원건수는 아직 심사 중인 특허와 공개되지 않은 특허를 감안한다면 더 많은 출원이 있으리라 예상되며, 2000년 2001년, 2002년에 9건씩 꾸준히 출원된 점으로 보아 전기화학적 방법을 이용한 폐수의 질소 또는 질소화합물 제거에 관한 특허 출원은 계속될 것으로 전망된다.

Fig. 8은 전기화학적 처리방법을 이용한 특허를 대상으로 출원국가별 출원건수를 나타낸 그래프이다. 일본이 58건으로 전기화학적 처리방법을 이용한 특허 가운데 50%를 차지하였으며, 미국이 12건, 한국이 9건, 유럽연합이 8건순이었다. 전기화학적 처리방법을 이용한 일본특허는 1981년 ASAHI CHEMICAL IND에서 “Method of processing radioactive liquid waste containing nitrate”⁷⁾의 제목으로 첫 출원하였으며, HITACHI LTD에서는 가장 많은 9건을 출원하였으며, SANYO ELECTRONIC CO LTD가 5건으로 그 다음 순이었다.

미국특허는 “Recovery of acids from materials comprising acid and salt”⁸⁾의 제목으로 1986년 미국국적의 Allied Corporation에서 첫 출원되었으나, 12건의 미국 특허는 출원인국적이 일본출원인이 3건, 영국출원인이 2건, 캐나다 출원인이 2건 등 대부분의 타국인의 출원인에 의한 특허였고, 자국인에 의한 특허는 4건에 불과했다. 한국특허를 살펴보면 일본국적의 출원인에 의한 특허 1건을 제외한 나머지 8건은 한국국적의 출원인에 의한 특허이며, 첫 출원은 전기분해를 이용한 “산업폐수 탈질 및 정화처리방법”⁹⁾ 라는 제목으로 1997년 (주) 현대금속에서 출원하였다. 2000년도 이후에 7건이 출원된 것으로 보아 활발한 연구가 진행 중인 것으로 판단되며, 앞으로도 전기화학적 처리방법을 이용한 폐수로부터 질소 또는 질소 화합물 제거에 관한 한국특허의

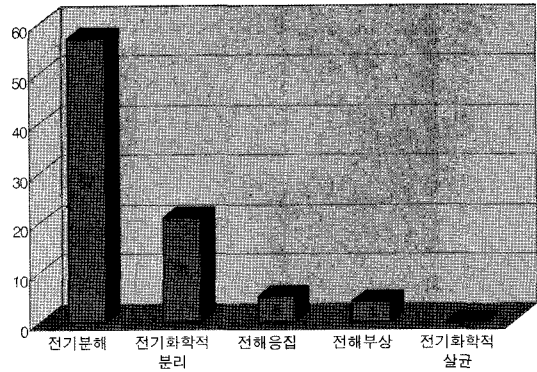


Fig. 9. Patent technology trend of electrochemical denitrification.

출원도 증가할 것으로 예상된다.

전기화학적 처리방법 특허 115건을 전기분해, 화학적 분리, 응집, 부상 등의 기술로 분류하여 각각 해당되는 기술별 출원건수를 Fig. 9에 나타내었다. 그림을 살펴보면 전기분해 처리방법이 57건으로 가장 많았으며, 전기화학적 분리 방법이 21건, 전해응집이 5건, 전해부상 처리방법이 4건이 있었다.

전기분해에 해당되는 특허의 내용을 살펴보면 염소이온의 존재 하에 전기분해하여 질소화합물을 분해하는 “Electrolytic treatment method for water-containing nitrogen compounds” 특허¹⁰⁾가 있고, 산성 혹은 알칼리 용액에서 pH 조정 후 음극은 platinum, iron 혹은 stainless steel, 양극은 platinum 혹은 lead dioxide로 구성된 전해조(electrolyzer)에 4-8V(전류밀도 1~30A/dm²)의 전압을 인가하여 폐수를 처리하는 “Treatment of waste liquid containing organic nitrogen compound” 특허¹¹⁾ 등이 있었다. 전기화학적 분리에 해당되는 특허로는 폐수로부터 질산성 질소를 재생산하기 위해 두 단계의 전기투석(electrodialysis)을 적용하는 “Process for treating water or wastewater, in particular for nitrate reduction” 특허¹²⁾가 있었다.

4.3. 출원국가별 특허출원 분석

Fig. 10은 주요 출원국가별로 폐수의 질소화합물 제거에 대한 특허 출원 건수를 보여주고 있다. 가장 많은 특허가 출원된 국가는 807건이 출원된 일본이며, 350건을 출원한 미국과, 330건을 출원한 한국이 그 뒤를 잇고 있다. 폐수의 질소 또는 질소화합물 제거와 관련하여 출원된 특허의 국가별 분포비율은 일본특허가 40%로 가장 많고, 미국 18%, 한국 17% 순이었다. 하지만

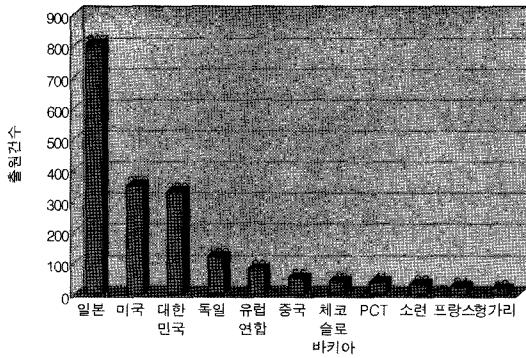


Fig. 10. National patent application trend for denitrification.

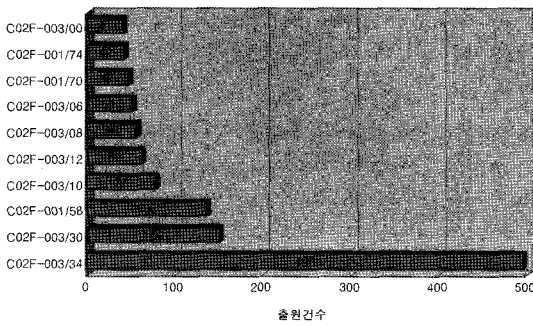


Fig. 11. Japanese patent technology trend for denitrification.

유럽연합과 독일, 프랑스 등과 같은 유럽국가들의 출원건수를 종합하여 보면 400건으로 미국이나, 한국보다도 출원건수가 많다. 이는 전체 특허의 21.3%에 해당되며 환경과 관련된 폐수처리에 관련된 특허가 유럽과 일본에서 출원률이 높은 것을 알 수 있었다.

일본특허 807건에 대해 국제특허분류(international patent classification)의 세부기술에 따른 출원건수를 Fig. 11에 나타내었다. 일본특허는 폐수의 질소 또는 질소화합물 제거와 관련하여 생물학적 방법(C02F-003)에 의한 처리를 가장 많이 사용하였으며 그 가운데서도 미생물에 특정 있는 것을 사용한 생물학적 처리(C02F-003/34)가 495건으로 가장 많았다.

그 예를 들면 organic material을 이용하여 BOD와 총질소(T-N)의 값을 조정한 “Controlling biological nitrification and denitrification” 특허¹³⁾와, oxidizing bacteria에 의한 ammonium oxidizing product의 촉매적 역할을 하는 물질특허인 “Method and system for removing nitrogen and immobilized microorganisms”¹⁴⁾ 등과 같은 내용이었다. 그 다음으로는 호기적 처리와 혐기적 처리의 조합에 의한 생물학적 처리(C02F-003/30)가

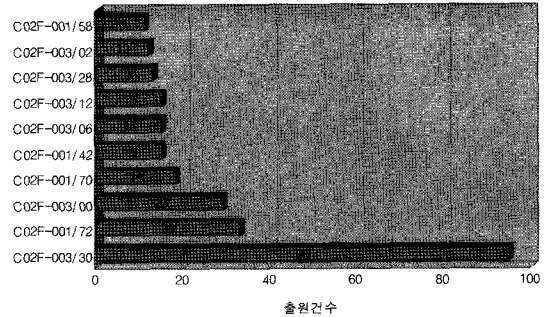


Fig. 12. American patent technology trend for denitrification.

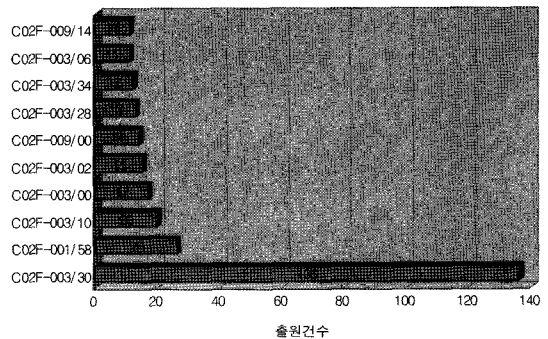


Fig. 13. Korean patent technology trend for denitrification.

150건이 있었으며, 특정용존 화합물 제거에 의한 물, 폐수 또는 하수의 처리(C02F-001/58)가 126건이 있었다. 그 외 폐기, 충전제에 의한 호기성 공정을 이용한 생물학적 처리방법(C02F-003/10), 호기성 공정을 이용한 활성오니의 처리(C02F-003/12) 방법 등이 있었다.

미국특허를 살펴보면 일본특허와 비슷하게 생물학적 방법(C02F-003)에 의한 처리를 가장 많이 사용하였으며 그 가운데서도 호기적 처리와 혐기적 처리의 조합에 의한 생물학적 처리(C02F-003/30)방법이 95건으로 가장 많이 사용되었다. Fig. 12를 보면 전처리로서 활성슬러지 처리 시스템에 대한 “Nitrification-denitrification system” 특허¹⁵⁾ 등이 있었다. 그 다음방법으로는 산화에 의한 물, 폐수 또는 오수의 처리(C02F-001/72)방법이 33건이 있었으며, 생물학적 처리방법(C02F-3/00)이 29건이었다. 그 외 환원에 의한 처리방법(C02F-001/72)과 이온교환에 의한 처리방법(C02F-001/42), 침수여과상을 사용한 호기성 공정을 이용한 생물학적 처리방법(C02F-003/06) 등이 있었다.

한국특허의 기술별 출원건수를 살펴보면(Fig. 13 참조) 호기적 처리와 혐기적 처리의 조합에 의한 생물학적 처리(C02F-003/30)방법이 136건으로 한국특허 전체

의 41%로 가장 많았으며, 그 외 특정 용존 화합물의 제거에 의한 방법(C02F-001/58), 패키징, 충전제에 의한 호기성 공정을 이용한 생물학적 처리방법(C02F-003/10), 호기성 공정을 이용한 생물학적 처리방법(C02F-003/02), 물, 폐수 또는 하수의 다단계 처리방법(C02F-009/00) 등이 있었다. 가장 많은 기술을 차지하는 호기적 처리와 혐기적 처리의 조합에 의한 생물학적 처리(C02F-003/30)방법 관련 특허의 내용을 살펴보면 혐기조와 호기조를 이용하여 암모니아성 질산성 질소를 제거하는 “하·폐수중의 질소 및 인의 생물학적 연속 처리 공정” 특허¹⁶⁾가 있었다.

독일특허 역시 다른 국가의 특허와 마찬가지로 호기적 처리와 혐기적 처리의 조합에 의한 생물학적 처리(C02F-003/30)방법이 33건으로 가장 많았으며, 특정 용존 화합물의 제거에 의한 방법(C02F-001/58)이 18건, 호기성 공정을 이용한 활성오니의 처리방법(C02F-003/12)등이 있었다.

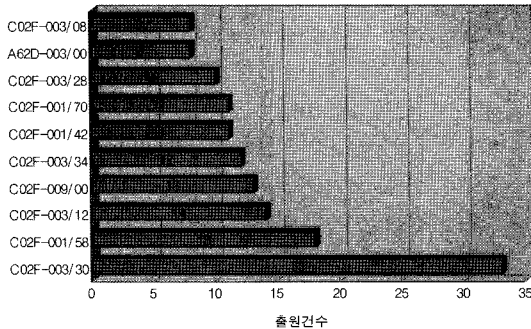


Fig. 14. Germany patent technology trend for denitrification.

5. 결 론

이상의 전해연구결과에서 보면 Fe, Zn, Ni 등이 질산성 질소의 환원에 대하여 촉매능이 보이며, 정전류 결과에 의하면 1시간의 전해로 47% 이상의 제거율을 보인다. 따라서 양극과 양극반응의 개선, 전류효율의 향상, 전극의 방식처리 및 발생기체의 효율적 제거 등의 기술을 개선한다면 질소함유 폐수처리에 전해법의 적용이 충분히 가치가 있다고 판단된다. 환원속도는 반응물인 질소이온 농도에 의존하므로 고농도의 폐수처리에는 높은 속도를 유지할 수 있지만 반응이 진행되면서 제거속도가 현저히 줄기 때문에 일정 농도이하로는 제거가 어려운 단점이 있지만 이는 처리폐수의 혼합, 2단계 전해, 기타 처리기술과의 조합 등으로 극복할 수 있다.

특히 국내 영세한 도금, 염색 업체의 대부분은 함유된 질소의 성상이 매우 다르며, 또한 설치공간이나 운영에 필요한 전문기술이 부족한 현재의 실정에서 기본적으로 설비의 소형화와 저렴한 운전비용이 가능하고 2차 오염이 없는 전해기술은 타 방법에 비하여 우수한 기술이라고 말할 수 있다.

탈질에 대한 국제적 특허출원경향을 살펴보면 1973년 소련에서 첫 특허가 출원된 이래 해마다 출원이 급증하고 있으며, 처리기술도 다양화되고 있다. 1990년대 중반이후 일정성상의 대용량 처리에 적합한 생물학적 처리에 대한 특허출원이 대부분을 이루고 있지만 고농도 질소폐수, 성상이 복잡한 폐수 혹은 미생물 처리에 적합하지 않은 폐수 등에 적합한 물리화학적 처리기술에 대한 특허 출원도 꾸준히 증가하고 있다. 2003년부터 수질환경보전법을 강화한 국내 실정에서 처리공정이 간단하고 고농도 폐수처리에 적합한 전기분해기술에 대한 관심이 증대되면서 이에 대한 연구와 특허출원이 증가하고 있다.

질소함유 폐수를 대규모로 처리하여야 하는 경우 가장 우수한 방법은 여러 방법의 조합이라고 말할 수 있는데, 예를 들어 농축공정(막분리, 전기투석, 증발농축)과 전해법의 조합으로 처리수를 감소시키면서 높은 전해환원 속도를 유지하는 방법, 전해법과 생물학적 처리에 의하여 고농도 질소의 일차처리와 일정 성상의 폐수로 전환시켜 생물학적 처리를 안정하게 조업하는 방법, 화학적 처리와 전해법의 조합으로 화학적 처리에 의하여 질산성 질소를 아질산성 질소로 일차 전환시켜 전해법의 효율을 극대화시키면서 2차오염원인 용해 금속이온을 전해과정에서 음극에 환원 회수하는 방법 등으로 각각의 단점을 해소하는 공정조합이 가장 효율적인 탈질 실용화기술이라고 생각된다.

사 사

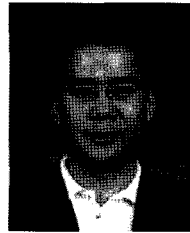
본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Peel, J. W., et al., 2003 : Electrocatalytic reduction of nitrate in water, *Water Research*, 37(10), pp2512-2519.
2. Fanning, J. C., 2000 : The chemical reduction of nitrate in aqueous solution, *Coordination Chemistry Reviews*, 199,

- pp159-179.
3. Nolan, B. T., *et al.*, 1997 : The effect of different treatment processes on estimates of radionuclide distribution coefficients in freshwater sediments, *Water Research*, **31**(1), pp49-54.
 4. Bockris, J. O'M. and Kim., J., 1996 : Electrochemical Reductions of Hg(II), Ruthenium-Nitrosyl Complex, Chromate, and Nitrate in a Strong Alkaline Solution, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, p3801.
 5. Slobodyanik, R. A., *et al.*, 1973 : Method of biologic purifying of waste water from nitrates and/or nitrates and organic compounds, SU1973-1965838.
 6. Alkem GmbH, 1979 : Electrolytic working-up of ammonium nitrate solution, GB1979-0029786.
 7. Ashahi Chemical Ind., 1981 : Method of processing radioactive liquid waste containing nitrate, JP1981-0135999.
 8. Allied Co., 1986 : Recovery of acids from materials comprising acid and salt, US1986-0917464.
 9. 지중기, 1997 : 산업폐수 탈질 및 정화처리방법, KR1997-0015144.
 10. Kurita Water Ind. Ltd., 1997 : Electrolytic treatment method for water-containing nitrogen compounds, EP1997-0122357.
 11. JGC Co., 1996 : Treatment of waste liquid containing organic nitrogen compound, JP1996-004633.
 12. SGP VA Energie Umwelt, 1991 : Process for treating water or wastewater, in particular for nitrate reduction, AT1991-0002415.
 13. Kawasaki Heavy Ind. Ltd., 1978 : Controlling biological nitrification and denitrification, JP1978-0091122.
 14. Hitachi Plant Eng. & Construction Co., 1997 : Method and system for removing nitrogen and immobilized microorganisms, P1997-0118842.
 15. Clevepak Co, White Plains, 1980 : Nitrification-denitrification system, US1980-0179239.
 16. 삼성물산 주식회사, 1994 : 하폐수중의 질소 및 인의 생물학적 연속 처리 공정, KR1994-0011030.

李 喆 京



- 1984년 2월 서울대학교 자원공학과 공학사
 - 1990년 8월 서울대학교 대학원 자원공학과 공학박사
 - 1991년-2002년 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
 - 2002년-현재 國立金烏工科大学校 新素材시스템工學部 교수
-