

## 전기화학적 반응을 이용한 질산성 질소의 암모니아성 질소로 전환

이재광 · 김도연 · 탁용석<sup>†</sup>

인하대학교 화학공학과  
402-751 인천시 남구 용현동 253  
(2008년 5월 9일 접수, 2008년 9월 5일 채택)

## Transformation of Nitrogen in the Form of Nitrate into Ammonia by Electrochemical Reaction

Jae Kwang Lee, Doyeon Kim and Yongsug Tak<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea  
(Received 9 May 2008; accepted 5 September 2008)

### 요 약

본 연구에서는 폐수 내 존재하는 질산성 질소를 제거하기 위해 캐소드물질로 철(Fe), 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn)을 선택하여 전기화학적 환원반응 특성을 조사하였다.  $\text{NO}_3^-$ 로부터  $\text{NH}_3$ 로의 변환반응에 있어서 Zn이 가장 우수한 촉매 특성을 가지고 있으며, pH 8.5에서 가장 높은 질산성 질소 제거 효율을 나타내었다. 전극표면에서 질산성 질소는 아질산성 질소로 환원된 후, 암모니아성 질소로 전환되는 것을 확인하였으며 암모니아성 질소는 HOCl과의 화학반응을 통하여 질소 형태로 완전히 제거할 수 있었다.

**Abstract** – Nitrogen in the form of nitrate was electrochemically reduced with different cathode materials including Fe, Ni, Cu, and Zn. Zn cathode shows the greatest electrocatalytic activity on the transformation of nitrate ions into ammonia and the  $\text{NO}_3^-$  removal efficiency has highest value at pH 8.5. Nitrogen in the form of nitrate was initially reduced into nitrite and sequentially, converted into nitrogen inside  $\text{NH}_3$ . Nitrogen in the form of ammonia was completely removed by the reaction with HOCl.

**Key words:** Nitrate Removal, Ammonia, Zinc Electrode, Electrochemical Reduction

### 1. 서 론

산업이 발달함에 따라 배출되는 폐수의 특성이 다양화되고 효율적인 폐수처리에 어려움이 증가되어 수질환경오염이 심각해지고 있다. 특히, 질소, 인과 같은 영양염류는 부영양화를 유발시키는 주원인물질로써 관리의 중요성이 증가되고 있다. 그중 질소는 수중에서 요소와 아미노산과 같은 유기질(organic nitrogen), 암모니아성 질소(ammonia/ammonium), 아질산성 질소(nitrite) 및 질산성 질소(nitrate)의 상태로 존재한다[1-3].

위 언급된 형태의 질소 성분이 하천으로 다량 유입될 경우 부영양화, 연안의 적조현상, 암모니아의 어류독소, 수중의 용존산소결핍 등을 유발하며, 상수층의 암모니아는 염소요구량을 증가시키고, 질산성 질소는 음용수 중에 높은 농도로 존재하는 경우 건강에 문제를 발생하기도 한다[1].

이러한 심각한 오염원의 하나인 질소는 질소의 형태, 농도에 따라 생물학적 질화-탈질법과 물리-화학적인 방법에 의하여 제거할 수 있다[4]. 그러나 현재 이러한 오염물을 완전하게 처리하기 위해

서는 생물학적인 방법과 같은 전통적인 수처리 기술이외에 다른 처리방법의 개발이 요구되고 있다.

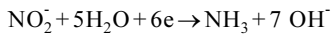
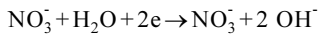
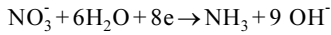
이를 위해 기존의 방법보다 효율적 처리가 가능하며 영양염류의 유입을 차단할 수 있는 새로운 수처리 기술의 출현이 기대되고 있는 가운데, 새로운 방법으로써 장치가 간단하며 경제적인 전기화학적 기술에 의한 폐수 처리에 관심이 높아지고 있다.

전기화학적 방법 중, 많은 그룹들이 특정 전극촉매에서 질산성 질소의 전기화학적 환원반응을 통해 제거하는 방법에 관한 연구를 진행하고 있다. 현재 연구가 진행되고 있는 전극촉매는 Pt[5, 6], Cu[7, 8], Boron-doped diamond(BDD)[9], Rh[10], Zn[11] 등이 있다.

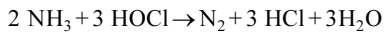
이러한 전기화학적 처리기술의 특징은 생물학적인 처리방법이나 화학적인 처리방법에서 분해가 곤란한 오염물질이 들어 있는 난분해성 폐수를 처리하는데 유용하다[12, 13]. 특히, 방대한 공간이 필요하지 않고 높은 처리 효율을 가지며 운전비용 절감 등의 장점을 가지고 있다. 전기화학적 폐수처리기술은 단순한 전기적 처리기술이 아니라 여러 분야를 융합한 기술로써 처리하고자 하는 유해물질을 함유한 폐수들 사이에 두고 양극과 음극의 산화-환원반응을 이용하여 전기화학적 반응을 일으킴으로써 유해 물질을 제거하거나 무해한 성분으로 변화시키는 공정을 말한다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ystak@inha.ac.kr

질산성 질소의 경우 기존의 미생물학적인 처리방법이 아니라 전기화학적으로 직접 암모니아로 환원되거나 아질산을 거쳐 암모니아로 환원된 후,



HOCl과의 반응을 통하여  $\text{N}_2$ 로 제거가 가능한 것으로 알려져 있다[14].



본 연구에서는 폐수 내 질산성 질소를 전기화학적으로 제거하는데 있어서 가장 효율적인 시스템을 구성하기 위한 전극을 선택하고 전기분해 조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 질산성 질소( $\text{NO}_3^-$ ) 제거에 효율적인 전극촉매의 선별을 위해 다양한 전극물질을 테스트하였다. 음극(cathode) 전극촉매 물질로는 Pt, boron-doped diamond, Zn, Ni, Cu, Fe를, 양극(anode)으로는 Pt 전극을 사용하였다.

실험에 사용된 질산( $\text{HNO}_3$ ) 용액은 Sigma-Aldrich사(USA) 제품을 사용하였으며, DI (Deionized) water로 준비되었다. pH조정제로는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Aldrich)를 사용하였다.

전해조는 4 cm×3 cm의 전극으로 구성된 100 ml 크기의 비이커를 사용하였고, 정류기는 6035A System Power Supply (Hewlett-Packard, USA)를 사용하였다.

실험 전후의 질소농도 변화는 HS3100 Water Analyzer(Humas)를 사용하여 총질소(TN, Total Nitrogen), 질산성 질소( $\text{NO}_3^-$ ) 및 암모니아성 질소( $\text{NH}_3$ )를 측정하였으며, 질산성 질소의 제거율( $\text{NO}_3^-$  제거율)은 다음과 같이 계산된다.

$$\text{NO}_3^- \text{ 제거율}(\%) = \frac{\text{원액의 TN} - (\text{반응후용액의 TN} - \text{반응후용액의 NH}_3)}{\text{원액의 TN}} \times 100$$

pH의 변화는 AUT-501 Auto Titrator(DKK-TOA corporation, Japan)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

전기화학적으로 질산성 질소를 제거하기 위하여 산성인 pH 0.3의 0.5 M  $\text{HNO}_3$  용액과 이를 pH 10으로 조절한 알칼리 용액에서 정전류 방법으로 전극의 특성을 조사하였다.

Pt 캐소드는 산성용액과 알칼리 용액 모두에서 질산성 질소의 환원반응에 대한 특성을 지니고 있지 않았으며, 알칼리 용액에서는 캐소드측에 위에 흰색의 물질이 형성되었다. 이는 Pt전극 위에서 일어나는



반응에 의하여 pH가 상승하면서 용액에 포함되어 있는  $\text{Ca}^{2+}$ 가  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 침전된 결과이다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  부도체는 전극의 활성면적 화학공학 제46권 제5호 2008년 10월

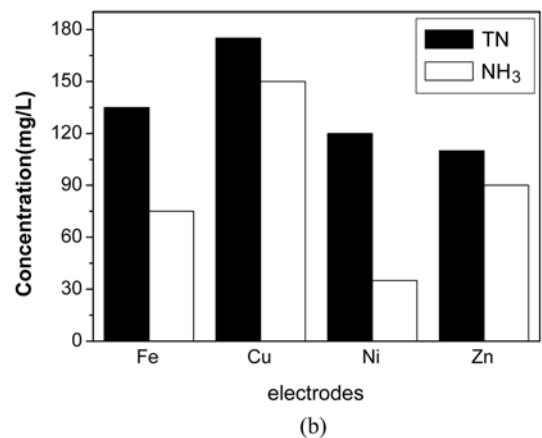
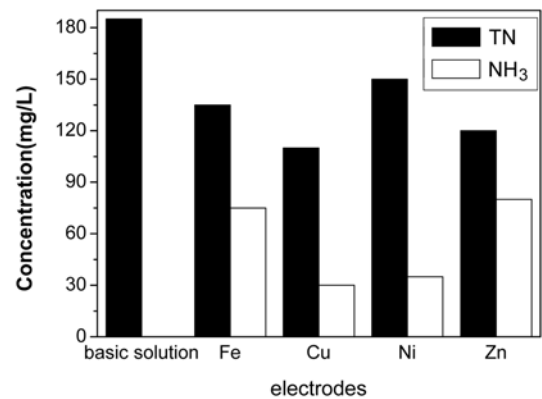


Fig. 1. Concentration of nitrate ion and ammonia after electrolysis with various cathode materials in different pH solution. Basic solution;  $\text{HNO}_3$  electrolyte, (a) base solution: 180 ppm of total nitrogen(TN), (b) basic solution is adjusted to pH 10 with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Applied current density=20 mA/cm<sup>2</sup>, electrolysis time=2h.

을 감소시키면서 전기분해 전압의 상승과 함께 전극촉매로서의 기능을 감소시키게 된다. 부도체인 다이아몬드 전극에 보론(B)을 도핑한 Boron-doped diamond(BDD) 전극은 반응 (1)에 대한 과전압이 크기 때문에 위 반응이 억제되면서 질산성 질소의 제거 효율이 36%에 이르고 있다. 불용성의 Pt와 BDD전극의 특성과 비교하기 위하여 stainless steel, Fe, Ni, Al, Zn 등의 비금속 전극을 이용하여 질산성 질소 분해반응을 수행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 산성용액에서의 Fig. 1(a)는 질산성 질소의 직접적인 환원 및 암모니아성 질소로의 전환 반응 모두 크지 않음을 알 수 있었다. 알칼리 용액에서의 Fig. 1(b)는 Fig. 1(a)와 비교 시 각 전극에서 총질소가 감소한 것을 볼 수 있다. 특히, 구리와 아연 전극에서 총질소의 대부분이 암모니아성 질소로 전환된 것을 확인할 수 있었다. 암모니아성 질소는 HOCl과의 화학적 반응에 의해 제거가 가능하므로 알칼리 용액에서 질산성 질소는 전기분해에 의하여 90% 이상의 매우 높은 제거효율을 얻을 수 있다. 구리의 경우 암모니아로의 전환 효율은 높지만 반응도중 침전물이 많이 발생하는 단점을 나타내고 있으며, Fig. 2는 pH 10에서 측정된 각 전극의  $\text{NO}_3^-$ 을 비교하여 보여주고 있다.

용액의 pH가 질산성 질소 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위하여  $\text{NO}_3^-$  제거율이 가장 우수한 Zn 전극을 선택하여 pH 변화에 따

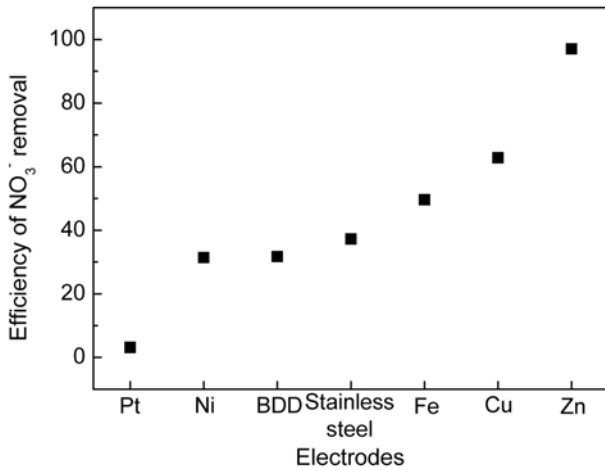


Fig. 2.  $\text{NO}_3^-$  removal efficiency of different cathodes in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  solution. Applied current density=20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , electrolysis time=2h, pH=10 at room temperature.

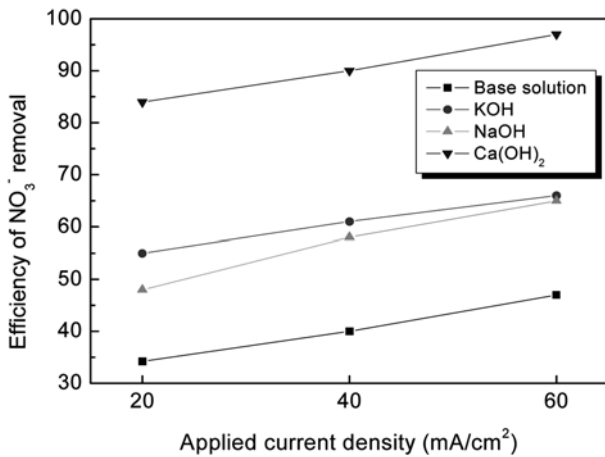


Fig. 3. Effect of pH adjuster on the  $\text{NO}_3^-$  removal efficiency in 0.5 M  $\text{HNO}_3$  solution. Electrode=Zn, electrolysis time=2 h, pH=10 at room temperature.

른 전기분해를 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정전류로 1시간 동안 인가하여 수행하였다. Fig. 3은 pH 조정제에 따른 질산성 질소 제거율을 나타내고 있다. 인가 전류밀도에 관계없이 NaOH와 KOH를 사용시에 낮은 제거율을 보이고 있다. NaOH 용액의 경우 Zn은 용액중 Na 이온과 반응하여  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ 를 형성한 후  $\text{OH}^-$ 와의 반응을 통하여 아연 산화물로 석출되어 전극의 유효면적을 감소시킴으로서 암모니아성 질소로의 전환율이 낮아지는 것으로 판단된다[15, 16]. KOH 용액도 NaOH와 유사한 성능 특성을 나타내고 있지만 그 이유는 분명하지 않다. 이 결과로부터 pH조정제로  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하였으며 Fig. 4는 pH가 증가함에 따라 총질소가 급격히 감소하는 것을 나타내고 있다. 암모니아성 질소로의 전환은 중성까지는 큰 변화가 없지만 pH 8.5 부근에서 급격히 증가한 후 다시 감소하였다. 즉, pH 8 이상에서 총 질소 제거율은 큰 차이가 없지만, pH 8.5 부근에서 암모니아성 질소로의 전환이 가장 높으므로 질산성 질소 제거율도 가장 높을 것으로 판단된다.

Fig. 5는 pH 8.5 용액에서 아연을 캐소드로 사용하여 전류밀도에 따라 총질소와 암모니아성 질소( $\text{NH}_3$ )의 1시간 동안의 변화량을 측정한 결과이다. 총질소는 전류밀도가 증가함에 따라 감소하

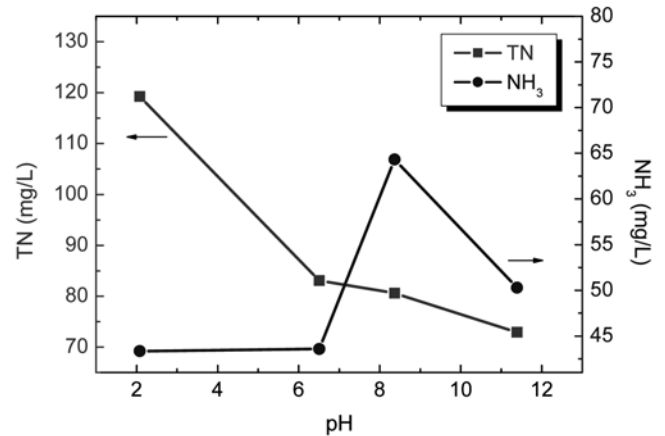


Fig. 4. Effect of pH on the removal of  $\text{NO}_3^-$  and the formation of  $\text{NH}_3$  when  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is used as a pH enhancer. Electrode=Zn, electrolyte=1,000 ppm  $\text{HNO}_3$ , electrolysis time=2h.

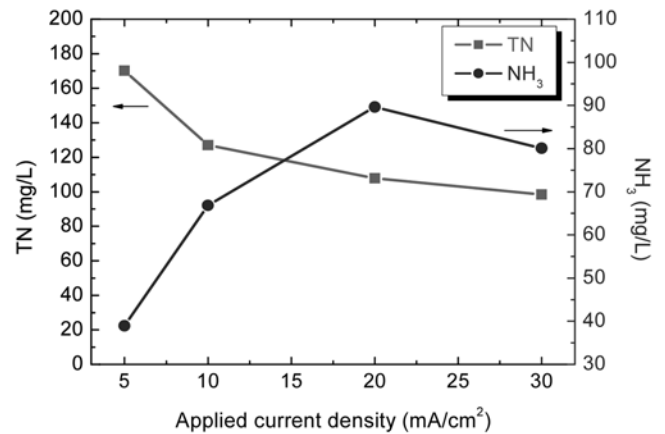


Fig. 5. Effect of applied current density on the removal of  $\text{NO}_3^-$  and the formation of  $\text{NH}_3$  when  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is used as a pH enhancer. Electrode=Zn, electrolyte=1,000 ppm  $\text{HNO}_3$ , electrolysis time=2h.

였으며, 암모니아성 질소는 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 최대치를 보인 후 다시 감소하였다. 질산성 질소( $\text{NO}_3^-$ ) 제거율은 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 42.5%로부터 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 92.0%까지 증가하였으며, 이는 전류밀도가 증가함에 따라 부반응보다는 질소가스나 암모니아성 질소( $\text{NH}_3$ )로의 전환속도가 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 알칼리용액에서 시간에 따라 총질소, 질산성 질소, 아질산성 질소, 암모니아성 질소의 변화를 측정한 결과이다. 반응이 진행되면서  $\text{NO}_2^-$ 와 암모니아성 질소( $\text{NH}_3$ )의 양이 동시에 증가하다가  $\text{NO}_2^-$ 는 줄어들거나 정체되고 암모니아성 질소( $\text{NH}_3$ )만이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉,  $\text{NO}_3^-$ 는  $\text{NO}_2^-$ 로 전환되었다가 암모니아성 질소나 질소기체형태로 대기 중으로 방출되는 것으로 추측된다. 이로부터 질산성 질소에서 아질산성 질소로의 전환반응과 아질산성 질소에서 암모니아성 질소로의 전환반응이 거의 동시에 진행되는 것으로 판단되며, 이후 암모니아성 질소( $\text{NH}_3$ )로의 전환반응이 빠르게 일어나서  $\text{NO}_2^-$ 의 값의 변화가 거의 없는 것으로 판단된다. Fig. 7은 암모니아성 질소의 HOCl과의 화학반응을 통한 제거 효율을 조사한 실험 결과이다. 4,500  $\text{mg L}^{-1}$  농도의 암모니아성 질소 용액을 만들어 HOCl 용액과 1시간 정도 반응 후 총질

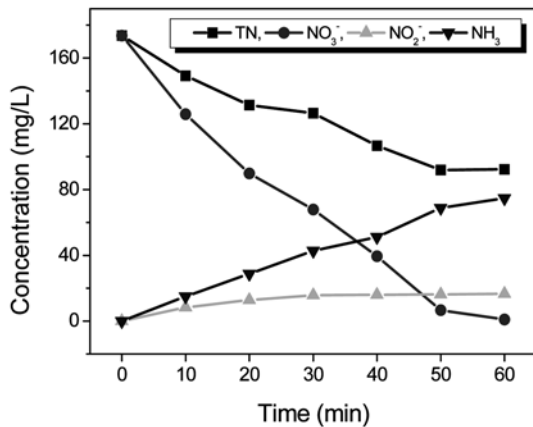


Fig. 6. Variation of electrolyte composition with electrolysis time. Electrode=Zn, pH=8.5 at room temperature.

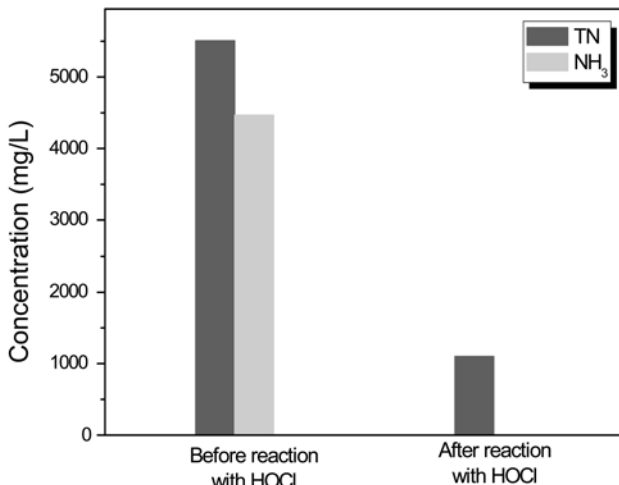


Fig. 7. Reaction of electrochemically converted nitrate solution with HOCl.

소와 암모니아성 질소의 농도변화를 측정하였다. 그 결과 용액내의 암모니아성 질소는 제거되었으며, 따라서 질산성 질소를 암모니아성 질소로 변환시킬 경우 폐수 내의 질산성 질소를 완전히 제거할 수 있음을 제시하고 있다.

#### 4. 결 론

폐수 내에 포함되어 있는 질산성 질소를 제거하기 위해 철(Fe), 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn) 전극을 이용하여 전기화학적 환원반응을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

pH 8.5의 염기성 용액에서 아연 전극은 90% 이상의 가장 우수한 질산성 질소 제거율을 나타내었다. 아연 전극에서의 반응은 다른 전극과 비교하여 질산성 질소의 직접적인 제거율 및 암모니아성 질소로의 전환도 가장 높은 것으로 나타났다. 질산성 질소로부터 환원 생성된 아질산성 질소의 농도는 초기에 증가한 후 일정 농도를 유지하였으며, 암모니아성 질소는 지속적으로 증가하였다. 암모니아성 질소는 HOCl과의 화학적 반응을 통하여 완전히 제거할 수 있었다. 이 결과는 폐수내의 질산성 질소를 제거할 수 있는 전기화학적 방법의 가능성을 제시하고 있다.

#### 감 사

본 연구는 한국환경기술진흥원 차세대핵심환경기술개발 사업으로 진행되었다.

#### 참고문헌

- Nolan, B. T., Ruddy, B. C., Hitt, K. J. and Helsel, D. R., "Risk of Nitrate in Groundwaters of the United State-A National Perspective," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2229-2236(1997).
- Smil, V., "Global Population and the Nitrogen Cycle," *Sci. Am.*, 76-81(1995).
- Moorcroft, M. J., Davis, J. and Compton, R. G., "Detection and Determination of Nitrate and Nitrite: A Review," *Talanta*, **54**, 785-803(2001).
- Matosic, M., Mijatovic, I. and Hodzic, E., "Nitrate Removal from Drinking Water Using Ion Exchange-Comparison of Chloride and Bicarbonate form of the Resins," *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **14**, 141-146(2000).
- Groot, M. T. de, and Koper, M. T. M., "The Influence of Nitrate Concentration and Acidity on the Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Platinum," *J. Electroanal. Chem.*, **562**, 81-94(2004).
- Dima, G. E., Beltramo, G. L. and Koper, M. T. M., "Nitrate Reduction on Single-crystal Platinum Electrodes," *Electrochim. Acta*, **50**, 4318-4326(2005).
- Christophe, J., Tsakova, V. and Buess-Herman, C., "Electroreduction of Nitrate at Copper Electrodes and Copper-PANI Composite Layers," *Z. Phys. Chem.*, **221**, 1123(2007).
- Bouzek, K., Paidar, M., Sadilkova, A. and Bergmann, H., "Electrochemical Reduction of Nitrate in Weakly Alkaline Solutions," *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 1185-1193(2001).
- Levy-Clement, C., Ndao, N. A., Katty, A., Bernard, M., Deneuville, A., Comminellis, C. and Fujishima, A., "Boron Doped Diamond Electrodes for Nitrate Elimination in Concentrated Wastewater," *Diam. Relat. Mater.*, **12**, 606-612(2003).
- Peel, J. W., Reddy, K. J., Sullivan, B. P. and Bowen, J. M., "Electrocatalytic Reduction of Nitrate in Water," *Water Res.*, **37**, 2512-2519(2003).
- Sim, J.-H., Seo, H.-J. and Kim, D.-H., "The Electro-chemical Treatment for Nitrogen Removal of Metal Finishing Wastewater," *Korea Chem. Eng. Res.* **45**, 190-196(2007).
- Gain, E., Laborie, S., Viers, Ph., Rakib, M., Durand, G. and Hartmann, D., "Ammonium Nitrate Wastewater Treatment by Coupled Membrane Electrolysis and Electrodialysis," *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 969-975(2002).
- Sheela, G., Pushpavanam, M. and Pushpavanam, S., "Zinc-nickel Alloy Electrodeposits for Water Electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 627-633(2002).
- Fanning, J. C., "The Chemical Reduction of Nitrate in Aqueous Solution," *Coord. Chem. Rev.*, **199**, 159-179(2000).
- Smith, A. J., Wainwright, M. S., "Kinetics and Mechanism of the Formation of Doped Skeletal Copper Catalysts: the Effect of Zincate Compared to Undoped and Chromate-doped Systems," *J. of Applied Electrochemistry*, **30**, 1103-1108(2000).
- Tak, Y., Kang, J., Seo, M., Lee, J., "Development of Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Nitrogen," Ministry of Environment(2006).