

영가철 충전 회분식 복극전해조에 의한 질산성 질소 제거

Removal of Nitrate Nitrogen for Batch Reactor by ZVI Bipolar Packed Bed Electrolytic Cell

정주영* · 박정호** · 최원호*** · 박주양****

Jeong, Joo Young · Park, Jeong Ho · Choi, Won Ho · Park, Joo Yang

Abstract

Nitrate nitrogen is common contaminant in groundwater aquifers, its concentration is regulated many countries below 10 mg/L as N (As per WHO standards) in drinking water. An attempt was made to get optimal results for the treatment of nitrate nitrogen in groundwater by conducting various experiments by changing the experimental conditions for ZVI bipolar packed bed electrolytic cell. From the experimental results it is evident that the nitrate nitrogen removal is more effective when the reactor conditions are maintained in acidic range but when the acidic environment changes to alkaline due to the hydroxide formed during the process of ammonia nitrogen there by increasing the pH reducing the hydrogen ions required for reduction which leads to low effectiveness of the system. In the ZVI bipolar packed bed electrolytic cell, the packing ratio of 0.5~1:1 was found to be most effective for the treatment of nitrate nitrogen because ZVI particles are isolated and individual particle act like small electrode with low packing ratio. It is seen that formation of precipitate and acceleration of clogging incrementally for packing ratio more than 2:1, decreasing the nitrate nitrogen removal rate. When the voltage is increased it is seen that kinetics and current also increases but at the same time more electric power is consumed. In this experiment, the optimum voltage was determined to be 50V. At that time, nitrate nitrogen was removed by 94.9%

Keywords : bipolar electrolytic cell, zero valent iron (ZVI), nitrate nitrogen, electrochemistry

요 지

질산성 질소는 대표적인 지하수 오염물질로써 우리나라를 비롯한 여러 국가들이 음용수 중의 질산성 질소 농도를 WHO 권고기준인 10 mg/L as N 이하로 규제하고 있다. 본 연구에서는 처리하고자 하는 물질과의 접촉면적을 극대화 시켜줄 수 있는 영가철 충전 복극전해조를 이용하여 지하수 중의 질산성 질소를 처리하기 위해 다양하게 실험조건을 변화시켜 최적의 효율을 얻고자 하였다. 실험결과로서 영가철을 환원제로 사용할 때, 질산성 질소는 산성조건에서 좋은 제거효율을 보여주었으며, 산성조건을 유지시켜주지 않았을 때 암모니아성 질소로 환원되는 과정에서 수산화기 발생으로 pH가 증가하여 환원반응에 필요한 수소이온이 감소함으로 효율이 점차 감소하는 문제가 발생하였다. 복극전해조에서, 영가철과 주문진규사의 충전 비는 0.5~1:1에서 제거효율이 가장 좋았으며 이는 각각의 영가철 입자가 미세전극으로 작용했기 때문이라고 판단된다. 충전 비 2:1 이상에서는 점진적인 침전물의 형성 및 clogging의 가속화로 제거효율이 감소하였다. 인가전압이 상승할수록 제거효율이 높아졌으나 반응기 내 bypass current가 증가하는 것으로 확인되었으며 소비되는 전력량이 비례 이상으로 증가하였다. 본 실험에서는 최적 인가전압을 50 V로 결정하였고 그 때 질산성 질소를 94.9% 제거할 수 있었다.

핵심용어 : 복극전해조, 영가철, 질산성 질소, 전기화학

1. 서 론

질산성 질소는 질소 순환과정에서 무기이온인 NO_3^- 로서 자연계에 존재하며 무기비료 사용, 부패한 동식물 혹은 분변, 생활하수, 공장폐수 등에서 환경 중으로 배출된다. 질산성 질소는 화학적으로 불활성이지만 미생물의 작용 등으로 인해 환원될 수 있으며 물의 오염지표와 수역에서의 부영양화 지

표로 사용된다. WHO에서는 질산성 질소의 가이드라인을 10 mg/L로 규정하고 있으며 우리나라 및 세계 여러 국가들도 이 값을 채택하고 있다.

수중의 질산성 질소를 제거하는 방법은 크게 물리화학적 처리방법과 생물학적 처리방법으로 구분할 수 있다. 물리화학적 방법에는 이온교환법, 전기투석법, 역삼투막법 및 촉매를 이용한 방법 등이 있으며 그중 역삼투막법과 전기투석법

*정주영 · 한양대학교 건설환경공학과 석박사통합과정 (E-mail : jooyjeong@hanyang.ac.kr)

** (주)하리OMS 설계팀 (E-mail : itc12@hallaoms.com)

***정원호 · 한양대학교 건설환경공학과 박사과정 (E-mail : wonhochoi@hanyang.ac.kr)

****정주양 · 교신저자 · 한양대학교 건설환경공학과 정교수 (E-mail : jooypark@hanyang.ac.kr)

은 무기물 함유량(TDS)과 관련된 문제와, 부가적인 오염물질의 제거가 필요하다는 문제로 인하여 다른 방법에 비해 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있다. 이온교환법은 조작이 쉬우나 초기설치비용과 유지관리비가 고가이며, 고농도의 질산염 브린(Brine)이 발생하므로 브린의 추가적인 처리공정을 필요로 하는 문제점을 가진다. 한편 생물학적 처리방법인 중속성 미생물을 이용하는 처리방법은 무엇보다 환경의 영향에 민감한 단점이 있다. 반응이 느리며 불완전하고 외부탄소원(Methanol, Ethanol, Acetic acid 등)의 지속적인 투여가 필요하며 잉여 슬러지의 발생 및 이에 따른 처리로 인하여 운영비가 과도하게 소모되는 문제점이 있다. 최근에는 기존의 생물학적 처리방법의 단점으로 지적되어온 대용량 설비, 고비용 그리고 운용의 어려움을 해결하고자 전기화학적 처리 즉 소용량 처리가 가능하며 보다 효율적이고 경제적으로 질산성 질소를 제거하는 방법인 전기화학적 환원에 관련된 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 전기화학적 처리방법은 물리화학적 혹은 생물학적 처리방법과 비교하여 계절 및 온도 등의 환경에 구애받지 않으며 독성물질의 부하에 영향을 받지 않고 운전관리가 용이하다는 장점이 있다. 또한 운전비용이 적을 뿐만 아니라 유량변동에 적응하기 쉬운 특징도 가지고 있다.

질산성 질소의 전기화학적 환원처리를 위해 다양한 전자공여체를 이용한 연구가 여러 연구지들에 의해 활발히 진행 중에 있는데, 그중에서 영가철(Fe^0)은 질산성 질소의 환원처리에 적합한 재료 중 하나로 알려져 있다. 영가철에 의한 질산성 질소의 제거는 1990년대 초반부터 활발히 연구되기 시작하였으며 공기중 영가철의 빠른 부식으로 인해 주로 혐기성 상태에서 연구가 이루어져 왔다(Siantar 등, 1996). 영가철을 환원제로 사용하는 경우, 반응을 중성조건 혹은 산을 첨가하여 산성조건에서 진행시킬 수 있다. 하지만 중성조건에서 진행시킬 경우 반응속도가 느려 제거가 더디므로, 반응속도를 증가시키기 위해서는 산을 첨가하여 낮은 pH조건에서 진행하는 것이 유리하였다(Huang 등, 1998). 다만 질산성 질소의 환원을 통한 제거반응 과정에서 영가철이 산화됨으로 수산화기가 발생하고 이에 따라 pH가 높아지므로, 낮은 pH를 유지하기 위해서는 지속적인 산 주입이 요구되는 어려움이 있다. 이 문제를 해결하기 위해 반응기 양극단에 전압을 인가시켜 영가철 입자 각각이 미세전극으로 작용하게 하여 처리물질과의 접촉면적을 극대화시키고 기존의 낮은 pH조건이 필요 없게끔 하는 연구도 진행되었다(Savas 등, 2001). 하지만 반응이 진행되면서 영가철의 부식 및 표면변화에 의해 반응속도가 점차적으로 감소하고, 유출수에 철 부산물이 포함되어 탁도가 증가하고 추가적으로 이들을 처리해 주어야 한다는 점, 그리고 반응에 의해 질산성 질소가 암모니아성 질소로 대부분 환원되므로, 환원된 암모니아성 질소에 대한 추가적인 후처리가 필요하다는 문제점도 제기되었다.

본 연구에서는 수중의 질산성 질소를 제거하기 위해 영가철을 단순히 환원제로 이용한 경우와 전기화학적 환원을 위한 충전제로 이용한 경우를 관찰하였다. 이를 통해 추가적인 약품의 투입이 필요 없게 됨으로 연동제어가 간편하고 무인운전이 가능한 전기화학적 방법에서 주문진규사와 영가철의

충진비 및 인가전압의 변화를 통하여 최적의 처리효율을 도출하고자 하였다.

2. 영가철 충전 북극전해조

본 연구에서는 질산성 질소의 제거를 위하여 영가철을 충전한 북극전해조(ZVI bipolar packed bed electrolytic cell)를 사용하였다. 여기서 북극전해조란 Fig. 1에 나타난 것처럼 전해조 내에 일정한 간격으로 전도성 보조 극판을 설치한 것으로 본 실험에서는 양극판 사이에 보조극판 대신 도전성인 영가철 입자와 절연성인 주문진규사가 일정한 비율로 혼합 충전된 형태가 적용되었다. 단극전해조에서 양극판과 음극판 사이에 동일한 크기의 전류가 흐르는 것과 비교하여 영가철이 충전된 북극전해조에서는 전압이 인가되었을 때 각각의 영가철 입자가 미세전극과 같은 작용을 하게 됨으로 유효 전극면적이 극대화 될 수 있고 또한 처리하고자 하는 물질의 이동거리가 짧아지기 때문에 전기적 산화 및 환원에도 효과적이다.

영가철 충전 북극전해조에서는 전극사이에 충전된 도전성 철 입자가 절연성 주문진규사 입자에 의하여 전기적으로 분리된 상태로 존재하게 되고, 각각의 도전성 입자가 마치 한

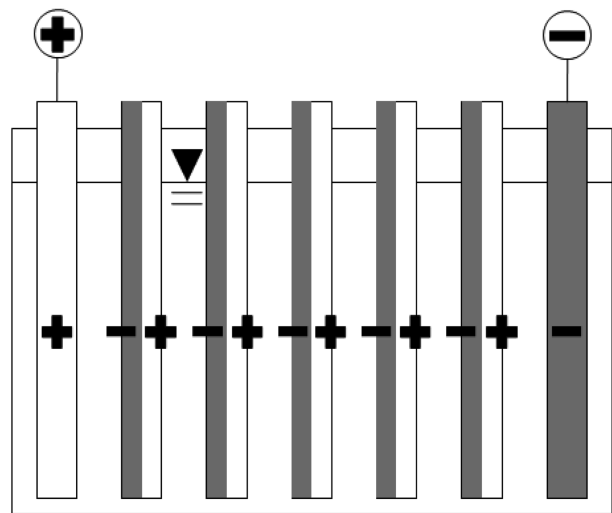


Fig. 1 Schematic of bipolar electrode cell

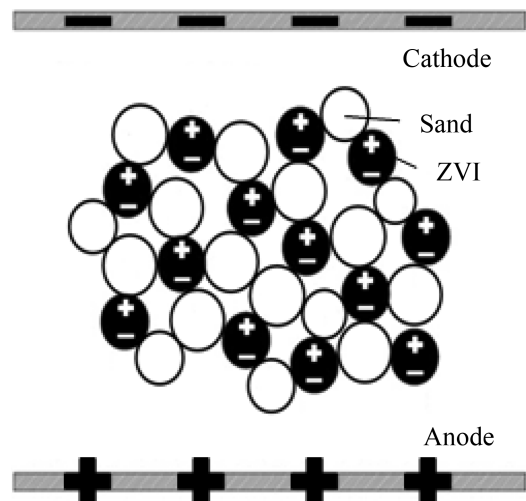


Fig. 2 Isolated effects of conductive particles

개의 전극처럼 거동함으로써 처리하고자 하는 물질의 거리가 짧아진다는 특징이 있다. 따라서 이것은 반응 물질의 농도 및 전기전도도가 낮은 물질을 처리 할 수 있는 장점이 된다. 또한 내부 미세전극에 별도의 전원 연결이 필요 없고, 양 끝단의 주전극에만 전원을 연결하는 간단한 시스템을 구성할 수 있으며, 반응과정과 유체의 흐름을 일치시킬 수 있기 때문에 효율적인 물질 이동과 반응성 향상을 도모할 수 있다(정연욱, 2005). 하지만 양극과 음극이 도체 안에서 서로 떨어져있지 않기 때문에 양극반응에 의해 생성된 물질이 음극에서 간섭당하며 음극반응에 의해 생성된 물질이 양극에서 간섭당하여 효율이 떨어질 수 있다는 단점이 있으며, 공급되는 전류밀도가 작기 때문에 전해액의 전기전도도가 낮아야 하며 이는 전기전도도가 높은 폐수처리에는 적합하지 않음을 의미한다(Juvekar 등, 2009).

Fig. 2에 나타난 것처럼 양전극판과 음전극판에 전압이 인가되어 그 사이에 전기장이 형성되면, 충전된 도전성 철 입자의 양 끝단은 양극과 음극의 역할을 하게 되며 각각의 극에서 전기분해 반응이 일어날 수 있다.

3. 실험재료 및 방법

3.1 영가철을 환원제로 이용한 경우

필요한 질산성 질소의 농도는 KNO_3 (Potassium nitrate, 99%, Junsei)을 사용하여 25 mg NO_3^- as N/L로 설정하였으며, 사용될 영가철은 Iron powder(Fisher, 40 mesh)를 사용하였다. 반응기로는 1500 mL 크기의 glass bottle를 사용하였고, 상온에서 Zar Tester(Wisestir)로 240 rpm으로 교반시키면서 시간에 따른 질산성 질소의 농도를 측정하였다. 적정 pH를 유지하기 위해서 자동 pH 조절기(785 DMP titrino, Metrohm)와 적정용액으로는 0.5 M HCl(Hydrochloric acid, 37%, Sigma-aldrich)을 사용하였다. 영가철 주입량은 2 g/L이며 반응시작 후 샘플링에는 마이크로피펫을 사용하였다. pH의 영향에 따른 영가철의 질산성 질소 제거를 알아보기 위하여 4가지의 다른 pH 조건을 설정하여 실험을 수행하였다.

3.2 영가철과 주문진규사를 혼합 충전한 경우

실험에 사용된 질산성 질소의 초기농도는 영가철을 환원제로 이용한 경우와 같이 25 mg NO_3^- as N/L로 설정하였다. 주 전극 anode에는 산화에 따른 전극소실을 방지하기 위해 반응성이 낮은 platinum clad niobium wire netting을 사용하였고, 주 전극 cathode에서는 전극소실이 일어나지 않으므로 SUS304 wire netting을 사용하였다. 제작된 복극전해조 반응기의 재질은 내약품성이 강한 아크릴 수지이며 추후 수행될 연속식 실험에서 EBCT(Empty Bed Contact Time)가 60 min이 되게끔 크기는 높이가 100 mm, 가로 40 mm, 세로 80 mm, 전극망 또한 반응기의 크기에 맞게 각각 가로 40 mm, 세로 80 mm, 두께 1 mm로 제작하였다. 충전물로는 시간이 지남에 따라 비중차에 따른 침강정도를 고려하여(주)상자기공에서 구입한 구 형태의 영가철(Fe함량 98% 이상, 지름 0.6 mm)과 (주)주문진규사에서 구입한 주문진규사(유효 직경 0.8-1.2 mm, 균등계수 1.6 이하)를 사용하였다. 또한 반응기 내에 일정한 인가전압을 유지시키기 위해서 D.C.

power supply(Maximum voltage/current output 600 V/1.4 A, Sorensen, USA)를 컴퓨터와 연결하여 시간에 따른 전압과 전류값을 기록할 수 있도록 하였다. 전극과 전선은 압착 터미널을 이용하여 고정시켰으며 반응기 내부에 노출된 전선부위는 산화의 억제를 위하여 실험시마다 실리콘으로 방수코팅처리 하였다. 반응기 내 채널링 방지 및 흐름의 층류 상태 유지를 위해서 매 실험준비 시 상향류 흐름을 유지시켜 주었고 일정한 유량의 주입을 위해서 peristaltic pump (Easy-load, Masterflex)가 사용되었다. 영가철과 주문진규사를 충전할 때에는 먼저 전극과 철입자가 닿지 않도록 깊이 1 cm 가량을 주문진규사와 지름 0.3 mm 이하의 잔사만으로 충전하고 그 이후부터는 영가철 입자 상호간 거리가 확보되도록 영가철과 주문진규사를 번갈아가며 충전하였다. 반응기 내 공극율은 영가철 주입량이 적을수록 높아지는 경향을 보였으며 충전비에 따라 29%에서 최대 34%로 측정되었다. 주문진규사와 영가철의 충전비, 인가전압은 실험순서에 따라 각각 변화시켜 주었다.

측정에는 0.45 μm membrane filter로 여과된 샘플이 사용되었으며 샘플 내에 존재하는 질산성 질소는 nitrate electrode(Orion-9700BNWP, USA)를 사용하여 측정하였다. 또한 질산성 질소의 환원물질인 암모니아성 질소를 분석하기 위해 phenate method(American Public Health Association, 1989, 4500-NH₃ H)를 이용하였다. 이를 위해 phenol, sodium nitropusside(III) 그리고 alkaline citrate, sodium hypochlorite와 반응하여 발색된 시료를 UV-VIS spectrophotometer(UV mini 1240, Shimadzu) 640 nm, 빛의 통과 거리 1 cm에서 측정하였다. 반응 중 pH변화는 pH meter(Orion-8156BNUWP, USA)를 이용하여 측정하였다. 모든 실험은 상온에서 수행되었으며 모든 물은 특별한 언급이 없는 이상 D.I. water가 사용되었다.

4. 결 과

4.1 영가철을 환원제로 이용했을 때 pH에 따른 질산성 질소 제거

각각의 pH조건을 유지시켜 주었을 때 질산성 질소는 pH 2에서 대부분이 제거된 것에 비하여 pH 3, 5, 7에서는 각각 75%, 16%, 8.3%가 제거되었으며(Fig. 3) 실험 내내 pH 3을 일정하게 유지시킨 조건에 비해 초기 pH만을 3으로 조절한 조건에서 질산성 질소는 36.8%가 제거되었다(Fig. 4). 이 때 질산성 질소가 제거된 만큼 암모니아가 생성되었고 아질산성 질소로의 전환은 거의 이루어지지 않았으며 총 질소의 물질수지는 일정하게 보존된 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 영가철을 환원제로 사용한 질산성 질소의 제거에 있어 pH가 중요한 요인으로 작용한다고 판단되며 영가철과 질산성 질소가 반응함에 있어 (1)식에 나타난바와 같이 지속적인 산 주입이 필요한 것을 알 수 있다. 또한 초기 pH를 3으로 조절해 준 뒤 영가철 2 g/L를 주입하자 (2)식과 같이 수중내의 용존산소 및 H_2O_2 가 영가철과 반응함으로 수산화기를 생성시켜, 반응이 시작되고 30분 동안 pH가 5.5로 빠르게 상승하였다. 이는 영가철이 수중에 존재 시 열역학적으로 불안정하기 때문에 영가철과 H_2O 경계면에서 부식

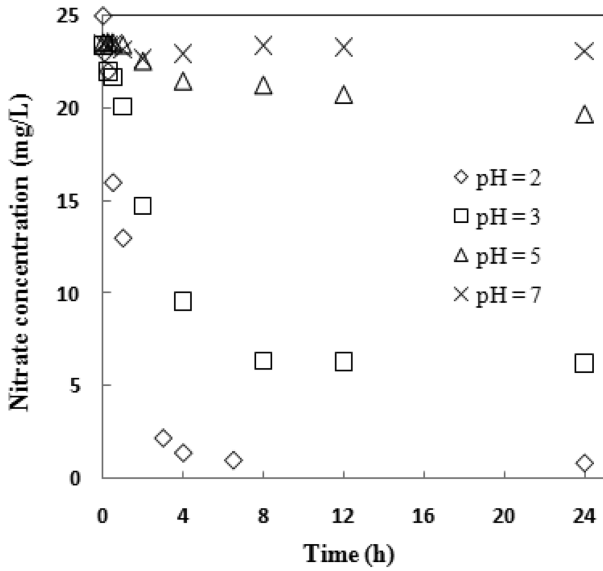


Fig. 3 The nitrate reduction depending on pH control with HCl

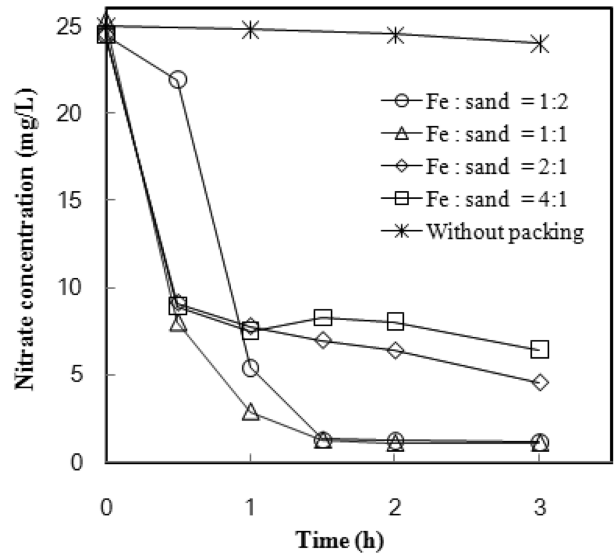


Fig. 5 Removal of nitrate in various of packing ratio

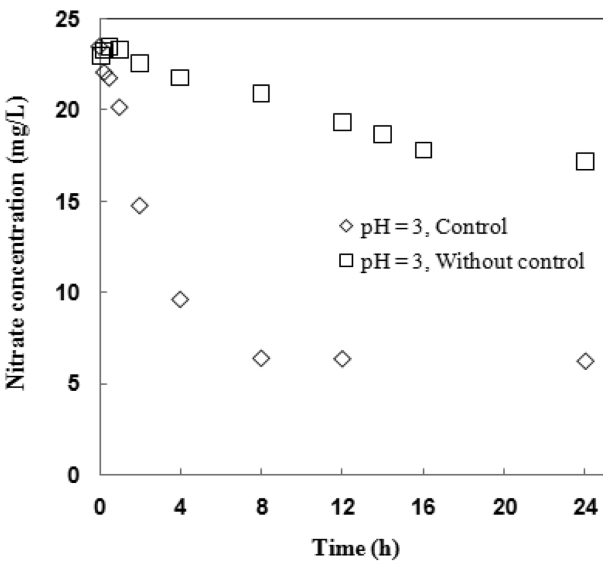
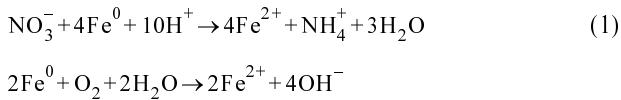


Fig. 4 The nitrate reduction depending on pH=3 control or initial pH=3 without control

이 발생하고(Scherer 등, 1998), 호기성 상태에서는 수중의 용존산소가 산화제로 작용하여 부식을 가속화시킨다(Tratnyek 등, 1995)고 알려져 있다.



4.2 영가철 충전 비율에 따른 질산성 질소 제거

Fig. 5는 추가적인 산의 주입이 없는 상태로 인가전압 50 V에서 180분 동안 주문진규사와 영가철의 충전비에 따른 질산성 질소의 제거 정도를 나타내었으며 이때 전류는 0.01 A 전후로 각각 일정하게 유지하였다. 실험결과 반응기 내에 주문진규사와 영가철을 혼합하여 충전한 경우가 주문진규사만 넣은 경우에 비해 높은 질산성 질소의 제거 효율을 나타내었으며 이때 제거율은 최대 95.6%로 측정되었다. 최적의 주문진규사와 영가철의 충전비(V/V)는 1~2:1로 나타났으며 이는 입자 크기에 따른 단위면적당 주문진규사와 영가철이 분리되어 존재할 수 있는 산술적 비인 1.7~3.7:1과도 근사함

을 알 수 있었다. 한편 충전비 1:2 이상으로 영가철을 주문진규사보다 더 넣었을 경우에는 오히려 1~2:1 보다 낮은 제거효율을 보여주었다. 이러한 현상은 영가철의 충전비가 낮은 경우 영가철 입자들이 서로 접촉하지 않고 분리된 상태에서 각각의 입자가 전극의 역할을 수행하며 최대의 표면적을 낼 수 있는데 반하여 영가철의 충전비가 높은 경우 영가철이 산화되어 존재하는 철 이온들이 수중에서 수산화기 및 산소와의 결합으로 수산화철, 산화철 등으로 침전, 충전물 상호간 일체화 및 clogging현상의 가속화로 인한 접촉면적의 감소 때문으로 생각된다. 그 결과 일체화된 철 물질을 따라 bypass current가 집중되어 불필요한 열이 발생하고 처리효율이 감소하는 것으로 판단된다. 한편 초기 pH는 6.4-7.2였으나 180분 후 각각의 조건에서 pH는 10.7-10.8까지 상승하였으며 이는 질산성 질소의 환원을 통한 수산화기의 생성 때문으로 사료된다. 이때 수중 암모니아의 농도는 6-7 mg/L 정도로, 질산성 질소의 환원을 통해 암모니아성 질소의 농도가 증가했으며 높은 pH 환경에서 자체적인 암모니아의 탈기가 이루어졌다고 보여진다. 또한 이때 아질산성 질소는 1 mg/L 이하로 거의 존재하지 않음을 확인하였다. 앞서 중성 pH 조건에서 수행된 실험에서 질산성 질소가 잘 제거되지 않은 것과 비교하여 전압을 인가함으로써 인해 빠른 반응속도와 높은 제거효율을 확인할 수 있었다. 이는 전기적인 힘으로 영가철의 산화를 가속화시켜 좀더 많은 전자를 확보함으로써 질산성 질소의 제거를 용이하게 해줌으로 판단된다. 그래프에는 언급하지 않았지만 동일한 조건에서 영가철, 주문진규사를 1:2로 충전하고 전압을 인가하지 않은 경우, 3시간동안 34.6%의 질산성 질소가 제거됨을 확인하였다.

4.3 영가철 충전 반응기에서 인가전압에 따른 질산성 질소 제거

추가적인 산의 주입이 없는 상태에서 영가철과 주문진규사를 1:1로 충전하고 전압을 50 V, 100 V, 150 V로 각각 변화시켜 질산성 질소의 제거 정도를 살펴보았다. Fig. 6에 나타난 것처럼 인가전압이 상승할수록 질산성 질소의 제거속도가 빨라지는 것으로 나타났다. 이는 높은 전압이 인가되

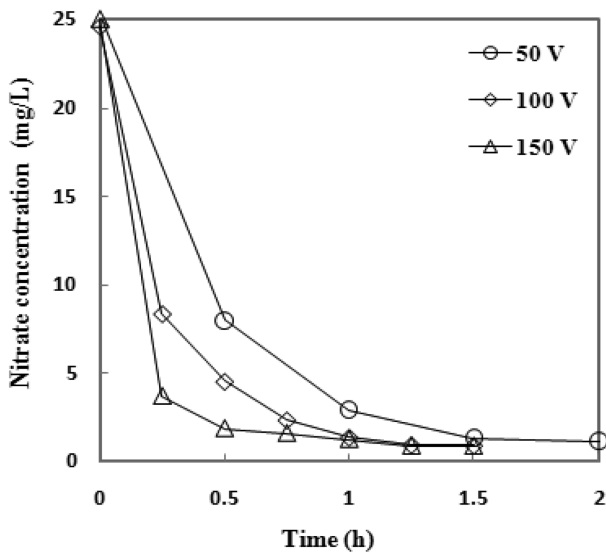


Fig. 6 Removal of nitrate in various of induced voltage

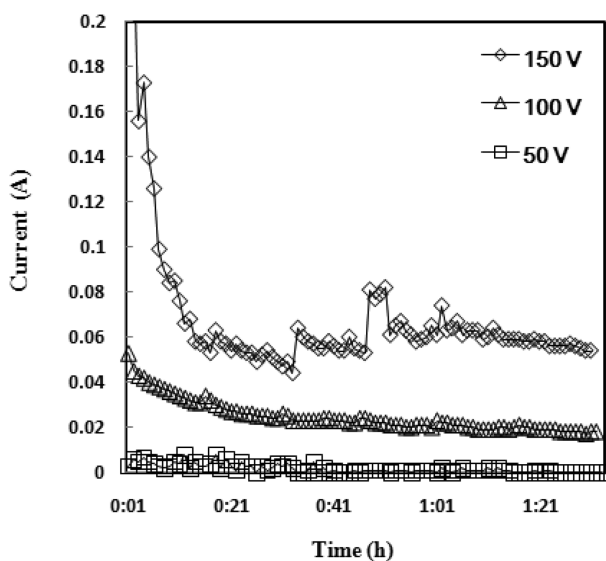


Fig. 7 Current in various of induced voltage

있을 때 각각의 철 입자가 높은 전기적 에너지를 가짐에 따라 전기적인 산화력이 증대되어 처리하고자 하는 물질(본 실험에서는 질산성 질소)의 환원력이 커지는 것으로 판단된다. Fig. 7에는 인가전압별 반응기 내에서의 전류값을 나타내었다. 인가전압 50 V에서는 0.01 A 전후의 매우 작은 전류가 흘렀으나 전압이 증가함에 따라 전류값이 비례 이상으로 증가하였다. 이것은 인가전압이 높을수록 질산성 질소의 제거에 아무런 영향을 미치지 못한 채 흘러가는 bypass current가 증가했음을 나타낸다. 이것은 질산성 질소의 환원 처리 시 제거에 필요한 충분한 체류시간을 확보한 경우, 필요 이상의 높은 전압은 높은 전력손실을 야기키시며 이는 반응기의 온도상승 등의 부반응이 나타남을 의미한다.

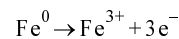
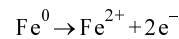
반응이 끝난 반응기를 해체하여 내부 충전된 영가철을 살펴본 결과 상부에 집중적인 산화가 일어난 것을 확인할 수 있었으며, 이는 전압이 인가되어 반응기 안에서 전위차가 발생했을 때 각각의 영가철 입자의 cathode전극 방향에서는 양전하로 대전되어 (3)식과 같은 산화반응이 일어났고 anode전극 방향에서는 음전하로 대전되어(4)식과 같은 환원반응이 일어났음을 나타낸다. 또한 질산성 질소가 암모니아성 질소

Table 1. Power consumption and rate constant at various of induced voltage

	50 V	100 V	150 V
Power consumption (W)	13.8	99	288
Rate constant (h ⁻¹)	1.4	4.0	6.2

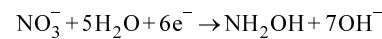
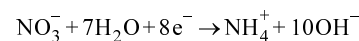
로 환원되면서 동시에 발생한 수산화기로 인해 pH가 초기 6.4에서 10.5-10.8로 상승하였다. 이는 반응기를 철거하여 확인해 본 결과 영가철의 상부(cathode전극 방향)만 이때 수중의 암모니아 농도는 각각 8-9 mg/L로 나타났으며 아질산성 질소의 농도 또한 1 mg/L 이하로 거의 존재하지 않았다. 나머지 질소성분은 처리수내에 산화질소, hydroxylamine 등으로 존재할 것으로 판단된다.

At cathode side of ZVI:



(3)

At anode side of ZVI:



(4)

앞서 4.1에서 pH를 낮게 유지하며 실험을 진행한 것과 비교해서 fig. 6에 나타난 것처럼 90분간 전압인가 시 추가적인 pH조절 없이도 50 V에서 25.3 mg/L에서 1.3 mg/L로 94.9%, 100 V에서는 24.6 mg/L에서 0.9 mg/L로 96.3%, 150 V에서는 25.0 mg/L에서 0.9 mg/L로 96.4%의 높은 질산성 질소 제거를 관찰할 수 있었다.

Table 1에서는 각 인가 전압별로 배출수의 농도가 5 mg NO₃⁻ as N/L이 되기까지의 전력량 및 속도상수 값을 나타내었다. 인가전압 50 V일 때 13.8 W가 소모된 반면 100 V, 150 V일 때 99 W, 288 W가 소모되어 50 V와 비교하여 각각 7.2 배, 20.9 배 증가하였다. 속도상수는 50 V, 100 V, 150 V에서 각각 1.4 h⁻¹, 4.0 h⁻¹, 6.2 h⁻¹로, 50 V와 비교하여 100 V는 2.9 배, 150 V에서는 4.4 배 증가하였다. 인가전압의 증가분에 비해 전력소모가 비례이상으로 증가하지만, 제거속도의 증가는 이에 미치지 못하는 것을 관찰할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 영가철을 충전한 회분식 복극전해조의 질산성 질소 제거 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 영가철을 환원제로 사용한 질산성 질소의 제거에 있어 pH가 중요한 요인으로 작용하며, pH 3이하의 조건에서 최적의 제거효율이 관찰되었다. 또한 반응이 진행되면서 영가철이 용존산소와 반응하여 산화됨으로 수산화기가 생성되어 pH가 상승하였다. 따라서 최적의 제거효율을 유지하기 위해서는 지속적인 산 주입을 통해 pH를 3 이하로 유지시켜 줄 필요가 있다. 하지만 전압 인가 시에는 pH 조절 없이 90% 이상의 높은 질산성 질소의 제거를 관찰할 수 있었다.

2. 접촉면적의 극대화를 위해 도전성 입자로 영가철을 사용하였으며, 절연성 입자로는 주문진 규사를 사용하였다. 주문진규사와 영가철의 충전비에 따른 질산성 질소의 제거 효율을 평가한 결과 충전비 0.5~1:1에서 제거효율이 가장 우수하였고 충전비 2:1 이상에서는 오히려 제거효율이 감소하였다. 이것은 영가철 입자들이 산화함에 따른 침전 부산물 발생 및 상호간 일체화되는 현상이 발생하여 표면적이 감소하고, bypass current가 증가함에 따른 불필요한 열 발생에 의한 것이라 판단된다.
3. 인가전압이 질산성 질소의 제거에 미치는 영향을 파악하기 위해 최적의 충전비 1:1 조건에서 실험한 결과 제거속도는 인가전압의 크기에 의존한다는 것을 알 수 있었으며, 인가전압이 증가 할수록 반응기내에서의 bypass current가 증가하여 전력손실 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 인가전압이 증가할수록 전력량이 급격히 증가하기 때문에 속도상수와 bypass current를 상호 고려한 경제적인 운영을 할 필요성이 있다고 판단되며 본 실험에서는 50V를 최적 인가전압으로 설정하였다.
4. 처리수에 잔존하고 있는 암모늄 이온과 철 이온을 제거하기 위해 후속공정으로 air stripping을 추가하는 것도 가능하리라 생각된다. pH 10이상의 조건에서 암모늄 이온(NH_4^+)은 자유암모니아(NH_3)로 전환되므로 자동적인 암모니아의 제거를 기대할 수 있으며, (3)식에 나타낸바와 같이 수중에 용해된 2가철 및 3가철을 수산화철($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) 및 산화철(FeO , Fe_2O_3) 형태로 침전시켜 제거할 수 있다.
5. 영가철 충전 복극전해조를 이용하여 25 mg NO_3^- as N/L 농도의 질산성 질소를 처리한 결과 우수한 제거효율을 얻을 수 있었다. 더 나아가 산업에서 발생하는 고농도의 질산성 질소 함유 폐수를 처리하기 위해서 본 실험에서 수행되지 않은 높은 전기전도도 상에서의 후속연구가 수행될 필요가 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 환경부 차세대핵심환경사업(과제번호 :061-081-046)의 지원을 받아 시행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 윤철중, 광명화, 박승조(2004) 충전 복극전해조에 의한 암모니아성 질소제거. *대한환경공학회지*, 대한환경공학회, Vol. 26, No. 7, pp. 767-771.
- 정연욱(2006) 역전 전기투석법과 전기분해법을 이용한 원자력 발전 폐수 중의 COD/T-N 동시 제거 연구. 석사학위논문, 경기대학교.
- Alowitz, M.J. and Scherer, M.M. (2002) Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environ Sci Technol*, Vol. 36(3), pp. 299-306.
- Bonvin, G. and Comminellis, Ch. (1994) Scale-up of bipolar electrode stack dimensionless number for current bypass estimation. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 24, No. 6, pp. 469-474.
- Canter, L.W. (1997) Nitrates in groundwater. CRC Press, Boca Raton, pp. 1-109.
- Huang, C.P., Wang, H.W., and Chiu, P.C. (1998) Nitrate reduction by metallic iron. *Water Research*, Vol. 32, pp. 2257-2264.
- Huang, Y.H. and Zhang, T.C. (2004) Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Research*, Vol. 38(11), pp. 2631-2642.
- Juvekar, V.A., Patil, R.S., Gurumoorthy, A.V.P., and Contractor, A.Q. (2009) Analysis of multiple reactions on a bipolar electrode. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48(21), pp. 9441-9456.
- Koparal, A.S. and Ogutveren, U.B. (2002) Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 89(1), pp. 83-94.
- Liou, Y.H., Lo, S.L., Lin, C.J., Kuan W.H., and Weng S.C. (2005) Effects of iron surface pretreatment on kinetics of aqueous nitrate reduction. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 126, pp. 189-194.
- Peel, J.W., Reddy, K.J., Sullivan, B.P., and Bowen, J.M. (2003) Electrocatalytic reduction of nitrate in water. *Water Research*, Vol. 37, pp. 2512-2519.
- Scherer, M.M., Balko, B.A., and Tratnyek, P.G. (1998) The role of oxides in reduction reactions at the metal-water interface. Mineral-water interfacial reactions : kinetics and mechanism. *ACS Symp. Ser. 715* Washington, DC, American Chemical Society. pp. 301-322.
- Siantar, D.P., Schreier, C.G., Chou, C.S., and Reinhard, M. (1996) Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate contaminated water with ZVI or hydrogen/palladium catalysts. *Water Research*, Vol. 30, pp. 2315-2322.
- Tratnyek, P.G., Johnson, T.L., and Schattauer, A. (1995) Interfacial phenomena affecting contaminant remediation with zero-valent iron metal. In *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII*, pp. 589-592. American Chemical Society, Atlanta, GA.

(접수일: 2010.9.13/심사일: 2010.12.10/심사완료일: 2010.12.10)