

전기화학적 산화반응에 의한 시안과 암모니아 폐수처리 특성 연구(I) - Lab Scale의 경우 -

김남찬[†] · 송진호
광운대학교 환경공학과

Removal of CN⁻ and NH₃ from wastewater using Electrochemical Oxidation Method (I) - Laboratory Scale Study -

Nam-Chan Kim[†] and Jin-Ho Song

Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

Received September 6, 2010/Accepted December 21, 2010

In this study, electrochemical oxidation has been applied to remove cyanide and ammonia in industrial wastewater. The purpose of this study was to identify competitive electrochemical oxidation of cyanide and ammonia compound in artificially synthesized wastewater in laboratory experiments. It was proven that both compounds prefer indirect oxidation over direct oxidation, and that the selectivity of electrochemical oxidation for cyanide was higher than for ammonia.

Key words: Electrochemical Oxidation, Plating Wastewater, Cyanide, Ammonia, Laboratory Scale

1. 서 론

최근 산업폐수 발생동향을 살펴보면 발생량은 2002년부터 큰 변화없이 8,000,000 ton/day정도를 유지하고 있으나 배출시설과 슬러지 발생량은 매년 4~5%정도 증가하고 있다.¹⁻⁸⁾ 이러한 동향은, 폐수 발생원이 점점 다양해지고 있으며 각종 환경규제의 강화로 인하여 폐수처리 설비의 증가와 고효율화가 이루어지고 있음을 입증하는 것으로 이에 따라 각종 산업폐수 처리에 대한 처리비용 상승이 예상된다.⁹⁻¹¹⁾ 이러한 폐수처리 비용 상승은 산업 전반에 걸쳐 제조단가의 경쟁력을 약화시킬 수 있으며 특히 중소기업의 경우 가격경쟁력 문제가 더욱 심각하기 때문에 대책 방안이 절실히 요구된다.

국가 핵심역량 부분인 전기재료 및 전자부품 산업의 발전에 있어서 도금산업은 기반요소로서 그 중요성이

매우 높다.¹²⁻¹⁴⁾ 그러나 근래에 들어 중국 업체에 의한 가격경쟁이 치열해지면서 국내의 도금산업은 급격히 위축되고 있다. 또한 도금산업에서 발생하는 독성이 강한 난분해성 폐수는 환경문제로 대두되면서 이에 대한 처리비용이 도금업체의 가격 경쟁력을 더욱 악화시키고 있다.¹⁵⁾⁻¹⁶⁾ 특히 2006년부터 도금폐수를 대상으로 질소규제가 현실화되었고(T-N: 200 mg/L), 2008년부터는 일반 산업폐수와 동등한 질소규제 수준(T-N: 60 mg/L)으로 강화되었기 때문에 이에 대한 준비가 필요하다. 현재 도금폐수 처리방법은 주로 시안화합물과 중금속화합물을 처리하는 물리화학적 처리설비에 국한되어 있어 질소규제가 강화될 경우 질소처리를 위한 신규설비의 도입은 필수적이다.¹⁷⁻²⁰⁾ 특히 소규모 영세사업이 대부분인 도금 분야에서는 환경 우선의 경제활동 요구와 규제 강화의 시점에서 이에 대한 연구개발 및 기술 지원이 절실히 요구되고 있는 분야이다. 도금폐수는 금

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimnc@kw.ac.kr

속류 뿐 아니라 세정제로 사용되는 시안산나트륨(NaCN), 질산(HNO₃), 염화암모늄(NH₄Cl) 등으로 인하여 폐수중 시안과 질소가 고농도로 존재하며 기존의 차아염소산나트륨(NaOCl)을 투입하는 약품산화방법을 사용할 경우 경제성이 매우 낮아지는 문제점이 있다.^{21,22)}

따라서 본 연구에서는 폐수 중 생물독성으로 작용하는 시안과 생물학적 처리에 어려움이 많은 암모니아를 전기화학적 산화기술을 통해 처리하여 안정적인 처리 효율 확보를 통한 상용화 가능성을 확인하고자 한다. 방법으로는 폐수중 시안과 암모니아의 경쟁적인 전기화학적 산화반응에 대한 특성평가를 수행함으로써 이로부터 최적화된 전류량 확보를 통하여 실제 폐수에 대한 적용성을 검증하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 시료의 조제

실제 현장폐수 적용성 테스트에 앞서 CN과 NH₃-N의 전기화학적 반응특성을 규명하기 위하여 인공폐수를 조제하였다. 인공폐수는 CN source로 KCN, NH₃-N source로 NH₄Cl을 각각 사용하였으며 초기 농도는 현장 조건과 유사한 농도 수준인 CN[200 mg/L], NH₃-N 200 mg/L로 조정하였다. 반응중 pH 조정은 NaOH와 H₂SO₄를 사용하였으며 전해질로 NaCl을 사용하여 실험 범위에 알맞은 [Cl⁻] ion 기준 농도로 조정하였다.

2.2. 실험 장치

직류전원을 인가하여 전기화학 반응에 대한 특성평가 실험 수행을 위하여 실험실 규모의 테스트 시스템을 구축하였다. 구축된 테스트 시스템은 전원공급 part, 전기화학 반응조 part, 전압 및 전류 data acquisition part, 분석 part로 구성하였다. 전기화학 반응을 위한 반응조는 1.4 L, 전극은 [100×100 mm]규격의 mesh type ([4×8 mm])을 사용하여 용액의 흐름을 원활히 하였으며 전극배열은 mono polar형태로 하였다.

2.3. 분석 방법

전기화학 반응에 의한 처리 대상물질(CN, NH₃-N, NO₃-N, NO₂-N)의 분석 및 전기화학 반응 특성 확인을 위한 conductivity, pH, Cl⁻ ion, residual chlorine, F⁻, 중금속류를 분석하였다. 또한 전기화학 반응조에 공급되는 전류 및 전압값은 oscilloscope를 이용하여 측정하였으며 연속적인 데이터 수집을 위하여 data

Table 1. Analytical items and methods

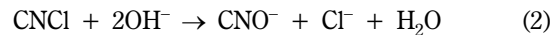
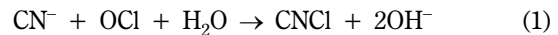
Item	Unit	Method
pH	-	pH Electrodes
Conductivity	mS/cm	Electrodes
CN ⁻	mg/L	Ion Chromatography
NH ₃ -N	mg/L	Ion Selective Electrodes
NO ₃ -N, NO ₂ -N	mg/L	Ion Chromatography
Cl ⁻ , F ⁻	mg/L	Ion Chromatography
Residual chlorine	mg/L	Spectrophotometer
Heavy metals	mg/L	ICP-MS
Power	A/V	Oscilloscope

acquisition system을 통하여 PC에 저장하였다. 이상의 항목들에 대한 분석 방법을 Table 1에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염소이온 농도에 따른 시안의 제거

시안제거를 위한 차아염소산나트륨(NaOCl)에 의한 산화처리법은 아래와 같은 반응에 의해 시안이온(CN⁻)이 시안산이온(CNO⁻)으로 산화되는 것을 이용하는 것으로 보통 식 (1)과 같은 1차 반응은 pH 10 이상에서 진행되며, 식 (2)와 같은 2차 반응은 pH 9에서 진행된다.



그러나 이 방법은 중간단계에서 HCN 만큼이나 유독한 CNCI이 발생하며, 시안이온의 산화를 위해 이론적으로 계산하더라도 시안 [1 mol] 당 [2.5 mol]의 차아염소산나트륨이 필요하다는 단점이 있다.

전기화학적 산화반응에 의한 시안 처리방법의 가장 큰 특징 중의 하나는 시안이 독성의 중간생성물(intermediate)을 거치지 않고 곧바로 산화된다는 점이며, 시안은 양극(anode)에서의 직접산화(direct oxidation)와 간접산화(indirect oxidation)로 제거된다는 것을 예상할 수 있다. 본 연구에서는 시안의 직접산화와 간접산화의 경로를 알아보기 위하여 염소이온 농도별로 실험을 수행하였다. Chiang 등²³⁾은 난분해성 유기물질의 전기화학적 산화 전처리에 대한 연구에서 전해질의 종류에 따른 COD와 색도의 제거율을 조사한 결과, 전해질이 염화물일 경우 가장 높은 제거율을 나타내는 것으로 보고하였다. Fig. 1에 염소이온 농도에 따른 시안의 제거 효율을 나타내었다. 수용액 상에 염소이온이 존재하지

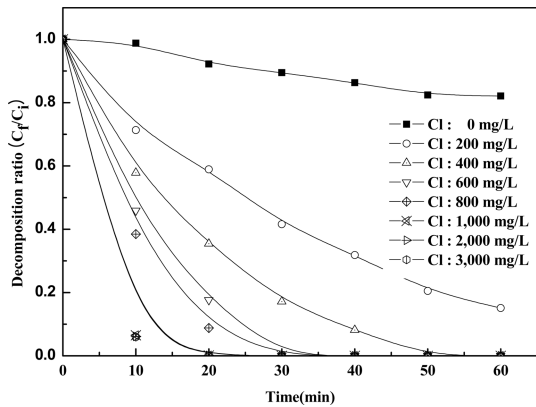
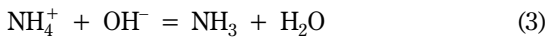


Fig. 1. Electrochemical removal efficiency of CN for chloride ion concentration.

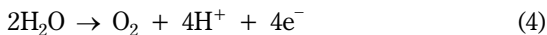
않을 경우에는 반응시간 60분 후에도 시안의 제거율은 22.30%, 전류효율은 2.70%로 염소이온이 존재하는 경우와는 많은 차이를 나타내었다. 염소이온이 1,000 mg/L 이상 투입 시에는 시안 제거율이 20분 후부터 유사한 경향을 나타내었으며, 이 때 시안 제거율은 99.9%, 전류효율은 43.60%으로 상기 실험조건에서 적절한 염소이온 투입농도는 1,000 mg/L정도임을 알 수 있었다. 따라서 시안의 제거에는 전극에서의 직접산화보다는 간접산화에 의한 효율이 우수하다는 것을 알 수 있다.

3.2. 염소이온 농도에 따른 암모니아성 질소의 제거

수중에서의 암모니아는 식 (3)에 나타낸 바와 같이 pH에 따라 암모니아(NH₃) 또는 암모늄 이온(NH₄⁺) 형태로 존재하는데 Fig. 2에서 보는 것처럼 pH 7 이하에서는 대부분 암모늄 이온으로 존재하고 pH 10 이상에서는 대부분 암모니아로 존재하게 된다.



암모니아의 전기화학적 산화과정은 복잡하여 아직 정확히 알려져 있지 않다. 암모니아가 분해되는 양극에서는 식 (4)와 식 (5)처럼 산소가 발생하기도 하고 용액 중에 염소이온이 존재할 때 염소가스가 발생한다.



염소가스는 용액 중에서 식 (6)과 같이 차아염소산(HOCl)으로 전환되고, 차아염소산은 pH에 따라 차아염소산이온(OCl⁻) 형태로 화학적 평형을 이루면서 전환된다.

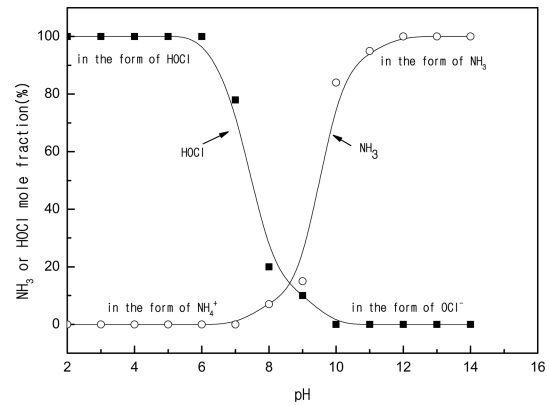
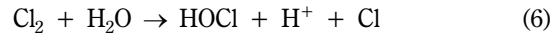
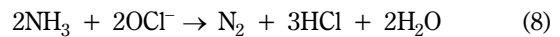
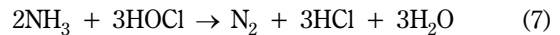


Fig. 2. Mole fraction of ammonia-ammonium ion and hypochloride acid-hypochlorite ion for pH variation.



차아염소산이나 차아염소산 이온은 산화력이 강하여 암모니아를 식 (7), (8)과 같이 질소로 산화 분해시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.²⁴⁾



염소이온 농도에 따른 암모니아성 질소(NH₃-N)의 제거율을 Fig. 3에 나타내었다. 염소이온농도 0, 1,000, 2,000, 3,000 mg/L에서 각각의 제거율은 18.25%, 81.8%, 99.8%, 99.9%로, 전류효율은 7.60%, 9.14%, 11.15%, 14.5%로 나타났으며, 잔류염소와 암모니아성 질소가 반응하여 질소가스로 전환되어 암모니아성 질소가 제거된다고 보고한 Lin, Bryabt 등²⁵⁾과 일치하는 결과를 얻었다. 염소이온농도 1,000 mg/L 이상의 범위

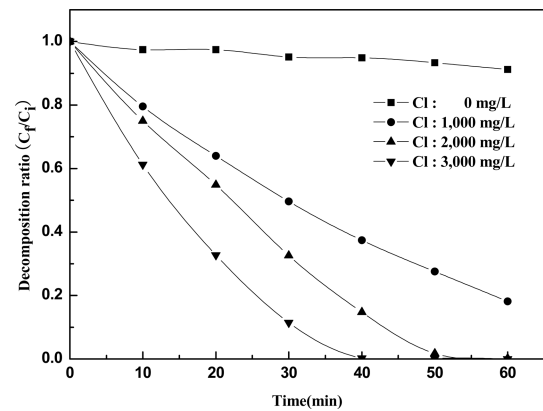


Fig. 3. Electrochemical removal efficiency of NH₃-N for chloride ion concentration.

에서는 염소이온농도의 증가에 따라 제거율도 증가하는 경향을 보였지만 2,000 mg/L에서부터는 비슷한 경향을 나타내어 적정 염소이온의 농도는 2,000 mg/L임을 알 수 있었다. 이는 암모니아성 질소의 제거도 시안의 산화반응과 동일한 전기화학 반응조건에서 간접산화에 의한 영향이 더 우세하다는 것을 알 수 있다.

3.3. 시안과 암모니아성 질소의 동시 제거

시안과 암모니아성 질소의 동시제거에 대하여 알아보기 위하여 시안과 암모니아성 질소를 각각 200 mg/L로 혼합 조제하여 실험하였다. 선행된 시안과 암모니아성 질소에 대한 전기화학적 산화실험과 비교하여 염소이온농도 3,000 mg/L를 혼합폐수에 투입하여 Fig. 4와 같은 제거율을 구하였다. 선행실험에서 시안의 경우 반응시간 20분 후에 제거율이 99.9%를 나타낸 반면 암모니아성 질소가 용액상에 공존할 시 동일 반응시간에서 제거율이 92%로 떨어짐을 알 수 있다. 또한 동일한 선행실험 조건에서 암모니아성 질소는 반응시간 40분 후에 제거율이 99.7%로 나타났으나 시안의 공존 시에는 92%의 제거율을 나타내었다. 이로부터 시안과 암모니아성 질소가 공존 시 경쟁적인 전기화학적 산화반응을 수행하고 있음을 알 수 있었으며 이 때 암모니아성 질소보다 시안의 전기화학적 산화반응 속도가 빠름을 확인할 수 있었다.

3.4. 시안과 암모니아성 질소의 동시 제거에 대한 pH의 영향

앞의 실험에서 시안과 암모니아 혼합용액의 초기 pH는 9.0으로 측정되었다. 여기에서는 전기화학적 산화반

응에 의한 시안과 암모니아성 질소 제거율에 미치는 pH의 영향을 면밀히 조사하기 위하여 pH를 각각 4, 7, 10으로 조절하고, 이에 대한 전기화학적 산화반응을 수행한 실험결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

시안과 암모니아 혼합용액에서의 전기화학반응에서 시안의 경우 pH 10에서 반응시간 20분 경과 후 산화반응이 완료되었으며, pH 4, 7에서는 처리효율이 다소 감소하여 40분 후에 반응이 완료됨을 알 수 있었다. 상기 혼합용액에서의 전기화학반응에서 pH 영역에 대한 암모니아성 질소의 제거율은 시안과 비교하여 반응이 느리게 진행되었으나 높은 pH영역에서 제거율이 다소 증가하였다.

혼합용액에서 시안과 암모니아성 질소의 경쟁반응에 대한 경향성은 각 pH영역에서 모두 시안의 전기화학적 산화반응이 우세하였으며 높은 pH영역에서 제거율이

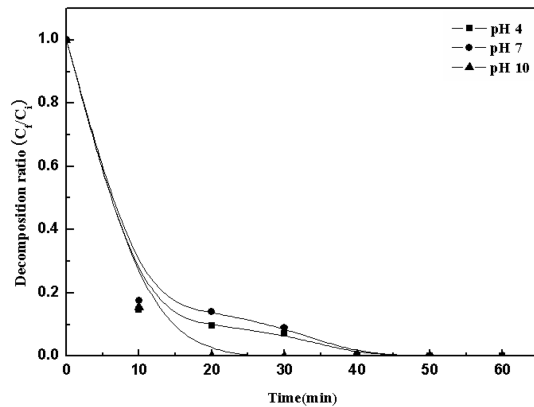


Fig. 5. Electrochemical removal efficiency of CN for pH variation in mixed solution of CN and NH₃.

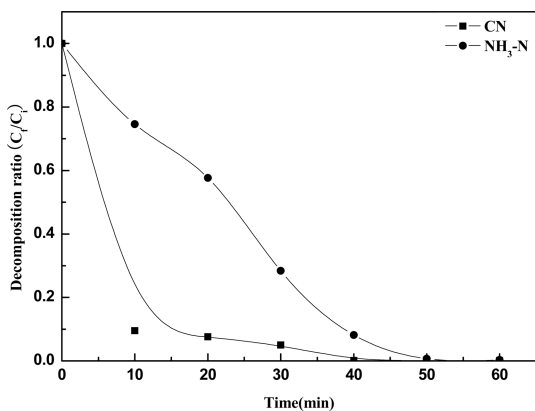


Fig. 4. Simultaneously electrochemical removal efficiency of CN and NH₃-N.

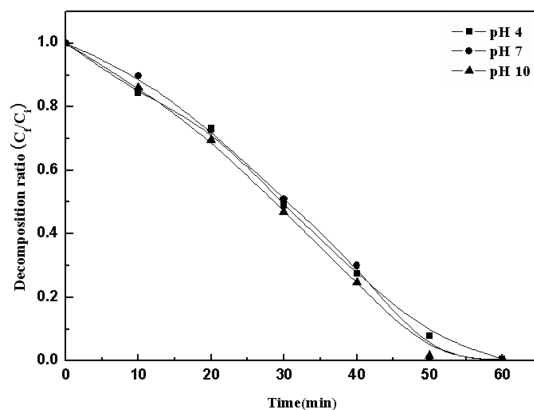


Fig. 6. Electrochemical removal efficiency of NH₃-N for pH variation in mixed solution of CN and NH₃.

증가하는 공통성이 있음을 알 수 있다. 한편, 암모니아의 전기화학적 산화과정은 pH 10 이상과 pH 7 이하의 영역으로 크게 구분되며 pH 10 이상의 영역에서는 주로 direct surface reaction, pH 7 이하의 영역에서는 indirect reaction을 통하여 처리되기 때문에 암모니아의 산화반응은 높은 pH영역에서 유리하다.

4. 결 론

폐수중 시안과 암모니아를 동시에 처리하기 위하여 전기화학적 산화반응을 이용한 연구를 수행하였다. 실험실 규모의 기초실험을 통하여 각각의 반응조건별 산화반응특성을 확인한 결과는 다음과 같다.

1. 전기화학적 산화반응은 전극표면에서의 직접반응과 용액상에서의 간접반응으로 구분되며 두 반응은 동시에 진행된다. 용액중 염소이온의 농도가 증가함에 따라 처리효율이 증가하는 결과를 통하여 시안과 암모니아는 주로 간접반응에 의한 산화효율이 지배적임을 확인하였다. 또한 염소이온농도가 일정수준 이상일(Cl⁻: 1,000 mg/L 이상) 경우 전류효율이 크게 향상되지 않는 결과를 통하여 간접산화에 의한 전류효율의 한계성을 확인하였다.
2. 시안과 암모니아의 전기화학적 경쟁적 산화반응에 의한 선택성에 있어서 시안의 산화속도가 암모니아의 산화속도보다 빠르게 진행함을 확인하였다. 이는 폐수처리과정에서 시안이 암모니아보다 우선적으로 처리됨을 의미한다.
3. 시안과 암모니아의 전기화학적 산화반응에 있어 용액의 pH 변화가 전류효율에 미치는 영향을 조사한 결과 높은 pH 영역에서 전기화학적 산화효율이 우수하였으며, 특히 암모니아가 시안보다 pH에 의한 영향을 많이 받는 것을 확인하였다. 이것은 암모니아가 시안보다 전기화학적 산화반응 속도가 느리며 pH 영역별 암모늄이온과 암모니아로 존재하는 비율이 크게 달라지는 원인에서 기인한다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, 2009, 환경통계연감.
2. 박현정, 이성우, 구민규, 임준혁, *한국공업화학회 응용화학*, 2010, 14(1), 37-40.
3. 유현철, 박승조, *대한환경공학회지*, 2007, 29(10), 1126-1130.
4. 손성호, 이흥기, 권대철, 정도원, *대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집*, 2006, 1257-1263
5. 윤영재, 강태구, 김희정, 노성희, 김선일, *한국공업화학회 응용화학*, 2003, 7(1), 373-376.
6. 윤성준, 조원실, 김창혁, 박재인, 서중서, 라창식, *한국동물자원과학회지*, 2003, 45(4), 315-324.
7. 김호, 이은실, 최창식, 송진호, 어명철, *한국대기환경학회 춘계학술대회초록집*, 2007, 27-30.
8. 심주현, 강세한, 서연준, 송수성, *대한환경공학회지*, 2009, 31(1), 29-34.
9. 김중근, 정효기, 송주영, 김시욱, *한국생물공학회지*, 2008, 23(1), 83-89.
10. 오한준, 최형석, 이종호, 지충수, *대한금속재료학회지*, 2009, 47(2), 91-98.
11. 이정수, 유민철, 장봉준, 김정훈, 강호, 이수복, *한국막학회지*, 2008, 18(2), 138-145.
12. 전중남, *한국화학공학회지*, 1998, 16(4), 377.
13. 이태관, 구봉현, *한국수처리학회지*, 2010, 49-59.
14. 권대원, 박종용, *한국위생과학회지*, 2008, 14(1), 99-108.
15. 김선일, 이성욱, 김경량, 이재욱, 노성희, *한국공업화학회 공업화학*, 2009, 20(2), 213-217.
16. 김경태, 이진, 박세용, 김종호, 한성철, 김문일, *한국지반환경공학회지*, 2009, 93-100.
17. 박영규, *대한환경위생공학회지*, 15(4), 2000, 20-25.
18. 손형식, 손희종, 김미아, 유은연, 이진, 이상준, *대한환경공학회지*, 2010, 32(8), 780-786.
19. 라창식, 전병희, *한국수처리학회지*, 2008, 18(1), 19-29.
20. 김범희, 임경호, 이상민, *한국물환경학회지*, 2010, 26(1), 81-88.
21. 이요뜸, 우수영, 여진기, 구영분, 전승훈, *한국임학회지*, 2009, 98(6), 740-747.
22. 배우근, 이영만, *한국폐기물자원순환학회지*, 2009, 26(2), 175-182.
23. Chiang, L.C., Chang, J.E. and Wen, T.C., *F. Environ. Sci. Health*, 1995, A30(4), 753-771.
24. 김광옥, 김영준, 김인태, 박근일, 이일희, *Korean Chemical Engineering Research*. 2004, 42(5), 524-531.
25. Lin, S. H. and Wu, C. L., *Wat. Res.*, 1996, 30(3), 715-721.