

고농도 질산성 산업폐수의 물리화학적 고도처리

장정화, 송호준, Ankur Gaur, 신승복, 이준호, 박진원*, 장현영¹
 연세대학교 화학공학과, ¹(주)한성엔이티
 (jwpark@yonsei.ac.kr*)

Physicochemical Nitrate Removal for High Strength Industrial Wastewaters

Jeong-Hwa Jang, Ho-Jun Song, Ankur Gaur, Seung-Bok Shin,
 Joon-Ho Lee, Jin-Won Park*, Hyun-Young Jang¹
 Department of Chemical Engineering, Yonsei University
¹HANSUNG NATURE ENVIRONMENT TECHNOLOGY CO., Ltd
 (jwpark@yonsei.ac.kr*)

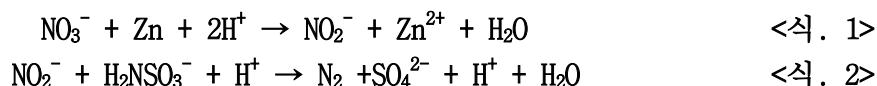
서론

수계에 유입된 질산성질소는 심각한 환경문제를 유발하고 있다.[1] 특히 질산성 질소는 음용수에 높은 농도로 포함되는 경우 유아에 청색증(Methemoglobinemia)을 유발시킬 수 있으며 특히 유아와 산모에 위해를 미친다[2].

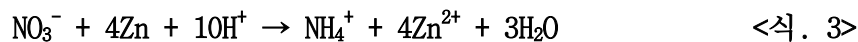
2002년 환경부 산업시찰 결과 비료제조, 도금, 화약제조, 염료제조, 석유화학산업공정 등의 약 1700여 산업체들이 고농도 질소성 폐수를 배출하고 있으나 적절한 질소처리방안을 마련하지 못한 것으로 나타나고 있다. 이는 대부분의 질소성 폐수가 고농도의 암모니아성 질소와 질산성 질소로 구성되어있고, 중금속, 계면활성제, 킬레이트제와 같은 난분해성 물질이 많아 일반적인 고도처리방법으로는 적정처리가 어렵기 때문이다. 이에 본 연구에서는 고농도 질소성 산업폐수, 특히 “수중에서 2M 이하의 농도에서는 환원되기 힘들다[3,4]” 라고 알려진 안정된 형태의 이온인 질산성 질소의 함유율이 높은 고농도 산업폐수의 질소제거를 위하여 금속아연과 설파믹산을 환원제로 완전교반반응기와 전기분해반응기를 적용하여 질산성 질소의 적정처리방안을 제시하고 잔여하는 암모니아성 질소를 파과점염소처리법을 통하여 제거함으로써 총질소의 저감효율 방안을 연구하였다.

이론

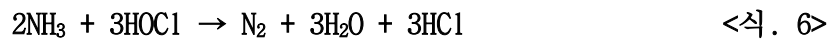
수화된 수소이온(Hydronium ion)의 환원력보다 표준환원전위(Oxidation-Reduction Potential)가 큰 금속들은 산성조건에서 질산성질소를 아질산성 질소로 환원시키고, 다단계반응경로(Multi-step)를 거쳐 최종적으로 암모니아로 환원되어진다. 본 연구에서는 <식.1>와 같이 질산성질소의 아질산성 질소로의 환원을 위하여 영가금속형태의 아연을 이용하였으며, <식.2>와 같이 환원된 아질산성 질소를 연속적으로 질소가스로의 환원을 위하여 설파믹산을 이용하였다.



이때 질산성 질소의 일부는 다단계 반응경로를 거쳐 암모니아성 질소로 환원되어지며 이는 <식. 3>과 같다.



발생된 Zn이온은 <식.4>와같이 pH조절을 통하여 수산화물 형태로 제거되거나 또는 전기화학적 환원을 통하여 <식.5>와 같이 영가금속형태로 회수하여 재이용할 수 있다. 질산제거 과정에서 <식.3>같이 부반응에 의해 생성되거나 원수자체에 포함된 암모니아성 질소는 <식.6>과 같이 파과점 염소주입법에 의하여 제거될 수 있다[5].



상기반응을 통하여 폐수내에 존재하는 무기성 질소는 질소가스의 형태로 전환되어 탈기됨에 따라 총질소의 저감이 가능하다.

실험

본 연구에서는 D제철화학의 소각로 배기가스 흡착탑에서 발생하는 고농도 질산성 폐수를 대상으로 탈질을 수행하였으며 폐수의 성상과 발생량은 <표.1>과 같다. 암모니아성 질소는 증류법으로 질산성 질소는 환원증류법을 이용하여 측정하였으며, 총질소는 UV-흡광도법을 통하여 측정하였다.

<표. 1> 배기가스 흡착탑 폐수 성상

측정항목	NH ₃ -N (mg/L)	NO _x -N (mg/L)	T-N (mg/L)	pH	ORP (mV)	발생량 (m ³ /hr)
T-폐수	319	18768	18760	13.2	-170	0.7

실험은 금속아연과 설과믹산이 환원제로 사용하여 Batch반응으로 진행되었다. 반응기는 (주)한성엔이티의 CRD공법의 설계기준에 준하여 설계, 제작된 분말금속아연을 이용하는 완전교반반응기와 금속아연판을 이용하는 전기분해반응기를 각각 이용하였다. 분말아연을 이용한 탈질실험은 원폐수 250mL를 5L로 20배 희석하여 반응원수로 이용하였다. 반응성이 높은 NOCl, NO₂-N을 1차탈질시키기 위하여 1M의 설과믹산 350mL를 주입하여 <식.2>와 같이 탈질하였다. 이후 분말아연을 질산성 질소대비 2.0과 2.3 몰비로 각각 연속주입하면서 <식.1>와 <식.2>의 반응을 유도하여 질산성 질소를 탈질시켰다. 반응시간 동안 50%황산을 자동주입하여 pH를 2.8~3.2사이로 조정하였으며 완전교반조건을 유지하였다.

전기분해반응기는 금속아연판을 음극판으로 하여 탄소전극과 망상형 DSA(Dimensional Stable Anode)전극을 양극판으로 각각 이용하여 질산성 질소 탈질실험을 수행하였다. 실험은 250mL의 폐수를 350mL의 비이커내에서 자석교반기를 이용하여 교반시켜주면서 탈질반응을 수행하였으며 전기분해반응기를 이용한 질산성질소 탈질실험은 별도의 희석없이 이루어졌다. 탈질과정에서 이온화된 아연은 <식.5>와 같이 음극판으로 회수되어 연속적으로 탈질반응에 재이용되어졌으며 이때 용액에 잠긴 극판의 면적은 5cm×6cm, 극판간격은 4.5cm이었다. 반응 중 pH는 약 2.8로 유지되었으며 3V, 4V의 전류가 정류기를 통하여 공급되어졌다.

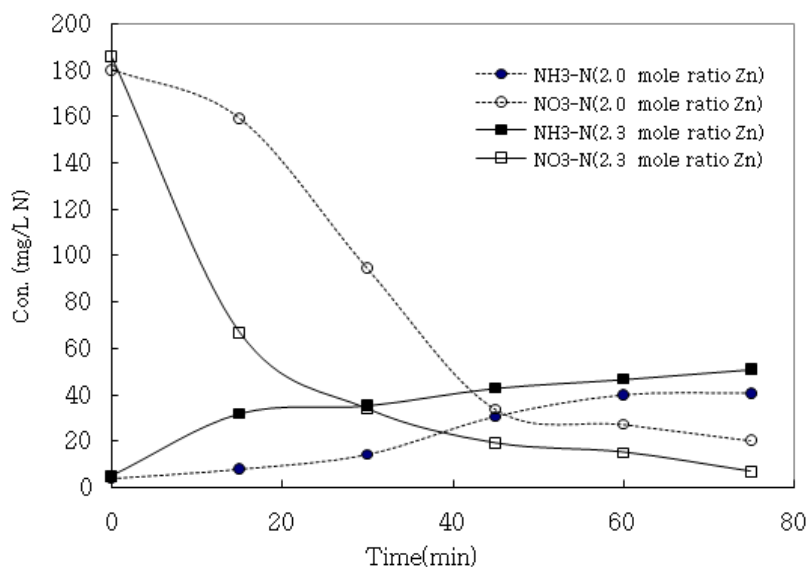
결과 및 토론

<표.1>과 같이 D제철화학의 배기가스 흡착탑 폐수의 $\text{NO}_x\text{-N}$ 의 농도는 매우 높으며, 이들 $\text{NO}_x\text{-N}$ 성분 중에는 NO_3^- 성분 뿐만 아니라 NO , NO_2^- , NOCl 등의 성분들이 다양하게 포함되어있다. 이를 탈질처리한 결과를 <표.2>에 나타내었다.

<표. 2> 완전교반반응기를 이용한 T 폐수 탈질실험 결과

실험 조건	$\text{NO}_3^- \text{-N} : \text{Zn} = 1 : 2.0$ mole ratio			$\text{NO}_3^- \text{-N} : \text{Zn} = 1 : 2.3$ mole ratio		
측정 항목(mg/L)	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	T-N	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	T-N
반응 원수	17.0	924.1	921	14.9	952.7	955
일차탈질처리	3.85	180	-	4.94	185.8	-
이차탈질처리	41.00	20.46	-	51.00	7.00	-
응집침전 상등수	35.20	18.60	182	28.58	11.54	165
과과점염소처리수	ND	9.8	52	ND	5.82	38

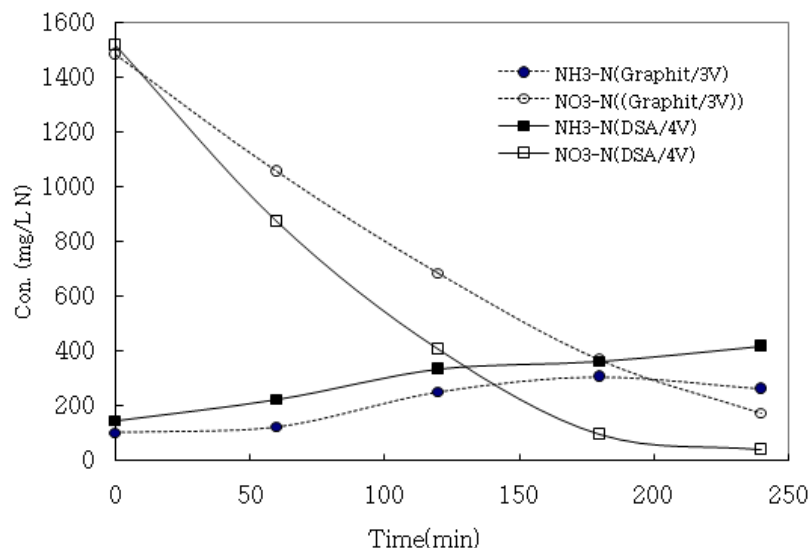
분말아연을 이용한 탈질처리에서 희석이 필요한 이유는 질산성 질소의 환원과정에서 <식.1>과 <식.3>과 같이 이온화된 아연이 발생되고, 이를 제거하기 위해서는 <식.4>와 같은 수산화물 형태로 제거하는 방식이 일반적으로 이용되었다. 이때 수산화물 슬러지의 농도가 너무 높아 고액분리가 어려울 경우에 원활한 탈질처리수의 획득이 어려운 관계로 고농도 질산성질소의 처리를 위해서는 적정수준으로의 희석이 필요하다. 상기한 이유로 희석처리된 반응원수는 설파믹산의 투입과 pH 조정만으로도 약 75%의 1차탈질효율을 얻을 수 있었으며, 잔존한 질산성 질소를 대상으로 아연분말을 연속적으로 투입하는 2차탈질공정을 수행하였다. 질산성 질소의 탈질은 <그림.1>에 나타내었다. 질산성 질소 탈질과정에서 부반응으로 생성된 암모니아성 질소와 폐수자체에 포함된 암모니아성 질소는 과과점 염소처리를 통하여 최종적으로 탈질되어졌으며 이때 총질소 제거율은 95.9% 이상으로 총질소 방류허용 기준인 60mg/L 이내로 처리되어졌다. 실험결과에서 무기질소의 총합계보다 총질소농도가 다소 낮은 이유는 총질소 측정방법에 이용된 과황산분해법의 산화력이 다소 낮은 것에 기인된 것으로 사료된다.



<그림.1> 완전교반반응기를 이용한 T 폐수 질산성 질소 탈질실험 결과

전기분해반응기를 이용한 탈질처리 결과를 <그림.2>에 나타내었으며 탄소양극으로 운전전압 3V 조건과 DSA양극으로 운전전압 4V와 조건으로 각각 운전하여 처리효율을 검토하였다. 실험결과 아연극판을 이용한 탈질은 분말아연을 이용하는 방식과는 달리 상대적으로 고농도인 약 1500mg/L의 질산성 질소를 별도의 희석없이 탈질이 가능함이 확인되었다.

전기분해반응기를 이용할 경우 초기에는 전류효율이 높으나 시간이 경과함에 따라 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 표면반응에 기초한 전기분해반응 특성상 반응물 농도가 낮아짐에 따라 반응속도가 감소하기 때문으로 보이며 따라서 저농도의 질산성 질소를 처리하기 위해서는 전극표면적을 크게하는 것이 유효할 것으로 생각된다. 탄소전극을 양극으로 이용하는 실험에서 미세한 탄소입자가 부식되어 음극표면에 붙어 음극반응을 저해하는 것으로 관찰됨에 따라 DSA전극으로 전환하여 실험을 수행하였다. 실험결과 탄소전극을 이용하는 경우보다 짧은 반응시간으로 탈질이 이루어졌으며, 이는 용해된 아연이 음극에서 석출되어질때 미세한 구형입자 형태로 석출되어져 아연음극판의 표면적을 향상시켰기 때문인 것으로 생각되며 이 같은 표면적의 향상은 저농도의 질산성 질소를 처리함에 있어서 유용한 특성이 될 것으로 보여진다. 향후 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되나, 결론적으로 전기분해반응은 고농도 질산성 질소처리에 적합하며, 완전교반 반응기와 상호보완적인 이용 가능할 것으로 보여진다.



<그림.2> 전기분해반응기를 이용한 T 폐수 질산성 질소 탈질실험 결과

참고문헌

1. Carrera, J., Vicent, T., Lafuente, J., "Effect of influent COD/N ratio on biological nitrogen removal (BNR) from high-strength ammonium industrial wastewater." *Process Biochem.* 39 (12), 2035-2041.(2004)
2. L.W. Canter, "Nitrates in Groundwater", CRC Lewis Publishers, New York. 15-17(1997)
3. F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th ed., Wiley, New York(1980)
4. C.C. Addison, N. Logan, S.C. Wallwork, C.D. Garner, *Quart. Rev.* **20**, 289(1971)
5. Pressly, et al., "Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination", U.S. Dept. of Interior Report, Sept. (1970)