

전기투석을 이용한 질산성 질소의 제거 시 운전인자의 영향

이관호, 이강춘^{†*}

동의대학교 환경공학과, [†]화학공학과
614-714 부산광역시 부산진구 엄광로 995

(2009년 11월 28일 접수; 2009년 12월 10일 수정본 접수; 2009년 12월 11일 채택)

Effects of Operating Parameters on the Removal Performance of Nitrate-nitrogen by Electrodialysis

Gwan-Ho Lee and Gangchoon Lee^{†*}

Dept. of Environmental Engineering, [†]Dept. of Chemical Engineering, Dong-eui University
995 Eomgwangno, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea

(Received for review November 28, 2009; Revision received December 10, 2009; Accepted December 11, 2009)

요 약

고농도의 질산성 질소를 함유하는 폐수의 처리에 전기투석법의 적용 가능성을 평가하기 위하여 전기투석 공정의 운전인자 중 유입농도, 운전전압, 그리고 유속이 질산성 질소의 제거효율에 미치는 영향을 실험적으로 평가하였다. 한계전류밀도는 유입농도와 유입유속이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 유입농도와 목표농도에 도달하는 시간은 직선적으로 비례관계를 보였고, 농축액의 초기농도가 제거속도에 미치는 영향은 거의 없었다. 저속에서 유입유속의 증가는 제거속도를 증가시켰지만, 일정속도 이상에서는 제거속도에 미치는 영향이 미미하였다. 운전전압의 증가에 따라 제거속도는 증가하였지만 그 증가속도는 점차 저하되었다. 본 연구에 사용된 전기투석모듈에서 고농도의 질산성 질소를 제거하는 최적 운전조건으로 유입유속 1.6 L/min, 한계전류밀도의 80~90%의 해당하는 운전전압이 권장된다.

주제어 : 전기투석, 질산성 질소, 한계전류밀도, 폐수처리

Abstract : To evaluate the feasibility of electrodialysis for nitrate-nitrogen removal from wastewater, the effect of operating parameters on the removal of nitrate-nitrogen was experimentally estimated. The limiting current density (LCD) linearly increased with the nitrate concentration and the flow rate. The time when the nitrate concentration of diluate reached at 20 mg/L was linearly proportional to concentration of diluate, and the concentration of concentrate did not affect the removal rate. Increase in the flow rate gave a positive effect on the removal rate and became insignificant at flow rates greater than 1.6 L/min. The removal rate increased with the applied voltage, but the increment in the removal rate decreased as the applied voltage approached the LCD. From the operation of the electrodialysis module used in this research, the flow rate of 1.6 L/min and the voltage corresponding to the 80~90% of LCD were found to be the optimum operating condition for the nitrate removal from highly concentrated nitrate-nitrogen solutions.

Keywords : Electrodialysis, Nitrate-nitrogen, Limiting current density, Wastewater treatment

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: glee001@deu.ac.kr

1. 서 론

산업화가 진전됨에 따라 하천, 호소 등의 방류수역의 오염이 증가하게 되었으며, 이에 따라 부영양화의 방지 및 친수공간의 확보, 수자원의 안정적 공급을 위하여 방류수의 수질규제가 시급한 상황이다. 특히, 우리나라는 지표수에 대한 의존도가 높아 부영양화에 의한 수질오염은 수자원이용에 있어서 큰 문제점으로 부각되어 부영양화의 주요 원인물질인 질소와 인에 대해 방류수 기준이 강화되었다. 총 질소(T-N)의 경우 방류수 수질기준이 60 mg/L에서 20 mg/L로 강화되었다. 이에 따라 고농도의 질소를 함유하는 하폐수에 대한 처리에 많은 투자가 이루어지고 있는 실정이다.

질소는 크게 유기질소와 무기질소로 나눌 수 있다. 그리고 무기질소의 대표적인 물질이 질산성 질소와 암모니아성 질소이다. 질소 오염물질은 인간의 생활 활동과 산업 활동, 대규모 축산산업으로 인한 폐수의 유입으로 점차 오염이 심각해지고 있는 실정이다. 도금폐수의 경우 도금공정의 산세처리 시 질산을 사용하여 다량의 질산을 함유한다. 산세 처리에 의한 질산성 질소의 발생은 약 80~1,100 mg/L 정도로 알려지고 있다.

현재 우리나라의 음료수 기준은 10 mg/L로 과량 섭취 시 아질산성 질소로 환원되어 혈액내의 산소전달체계에 대한 방해작용으로 혈관질환을 유발시켜 산모나 유아의 경우 청색증을 유발할 수 있다. 또한 아질산성 질소는 체내에서 아민류, 아미이드류, 카르바미드 등과 반응하여 위, 식도 등에 암을 유발할 가능성이 높은 N-nitroso 화합물을 생성할 가능성이 있다. 질산성 질소에 대한 음료수 수질기준은 세계보건기구(WHO) 11.3 mg/L, 한국, 미국, 일본, 캐나다 모두 10 mg/L 이다[1,2].

수중의 질산성 질소를 제거하는 방법으로는 이온교환, 생물학적 탈질, 화학적 환원법, 역삼투 미세여과로서의 멤브레인 탈염 및 전기투석과 같은 방법들이 가장 일반적인 방법으로 보고되고 있다. 생물학적 탈질법은 많은 양의 소독제 첨가에 따른 음용수의 안정성 문제가 있으며, 이온교환법은 음이온 교환수지를 사용할 경우 지하수에 존재하는 2가의 황산염이온이 질산성 질소보다 먼저 교환된다는 점과 수지의 재생에 많은 양의 화학물질이 소모되어 재생폐액이 발생한다는 단점을 가지고 있다. 효과적인 방법으로 전기투석법과 역삼투법이 고려되고 있다. 두 공정 모두 수질기준을 완벽하게 달성할 수 있을 만큼 안정적인 처리가 가능하나 역삼투막법의 경우 고압이 요구되며, 전기투석법에 비해 상대적으로 높은 막 오염이 우려된다[3-6].

최근 오염물질을 회수하거나, 처리된 물을 재사용함으로써 환경오염을 최소화하는 청정기술인 무방류 처리 시스템 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 종전의 사후 처리 방식에서 벗어나 오염물질의 발생을 사전에 예방하는 방식으로 생산기술 자체를 청정생산기술로 개선하거나, 발생된 오염물질을 적절하게 처리하여 재활용함으로써 오염물질의 배출량을 최소화하고자 하는 기술이다. 이러한 기술들 중 하나인 전기투석법은 다른 공정에 비하여 설치면적과 공간을 적게 차지하고, 설치 및 운전이 용이하고, 폐수의 성상변화에 안정적이며, 화학약품용

주입하지 않고, 슬러지의 발생이 획기적으로 감소되어 운전비용 절감효과도 있다. 그리고 물질의 상변화가 없고, 역삼투압법에 비해 상대적으로 에너지 소모가 적어 기능면이나 경제적인 면에서도 다른 공정에 비해 매우 효율적이기 때문에 차세대 기술로 자리 잡을 것으로 예측되고 있다[6].

본 연구에서는 고농도의 질산성 질소를 함유하는 폐수의 처리를 목적으로 고농도의 질산성 질소의 제거에 전기투석법의 적용 가능성을 실험적으로 평가하였다. 전기투석 운전 시 질산성 질소의 농도, 운전전압, 유속 등의 운전변수가 제거효율에 미치는 영향을 측정하고, 최적 운전조건에 대한 검토를 수행하여 현장적용성을 평가해 보고자 한다.

2. 실험

2.1. 전기투석

전기투석은 전기화학적 전위차를 이용 이온교환막을 통하여 이온 물질이 투과하는 공정으로 환경 분야에서는 물의 연수화공정, 질산성 질소 제거공정, 도금폐수 중 유기금속의 회수공정, 중금속 제거공정, 원자력발전소의 일차 냉각계통에서 발생하는 방사선물질 제거공정, 정유폐액의 탈염공정, 정수처리공정 중수도 공정 및 고도정수처리공정 등에 적용된다. 또한 식품산업에서는 아미노산이나 유기산의 분리정제공정 유가공품 제조업의 탈염고정, 식염제조공정 유장(cheese whey)의 탈염, 당의 정제과정에서의 탈색공정 등 최종제품을 얻기 위한 정제과정으로도 활용되고 있다. 그리고 전자산업이나 자동차산업에서의 초순수 제조공정, 철강산업에서 금속이나 산 회수공정, 의약산업의 최종 제품의 분리정제공정 등에서도 전기투석공정의 안정성이 입증되면서 활용 폭을 넓혀가고 있다[7].

두 전극 사이에 전기장이 존재하면 구동력으로 전기적인 전위차에 의해 양이온은 음극부분으로, 음이온은 양극부분으로 이동하게 되고, 두 전극 사이에서 양이온막이나 음이온막이 설치되면 막을 통하여 양이온이나 음이온이 선택적으로 이동하

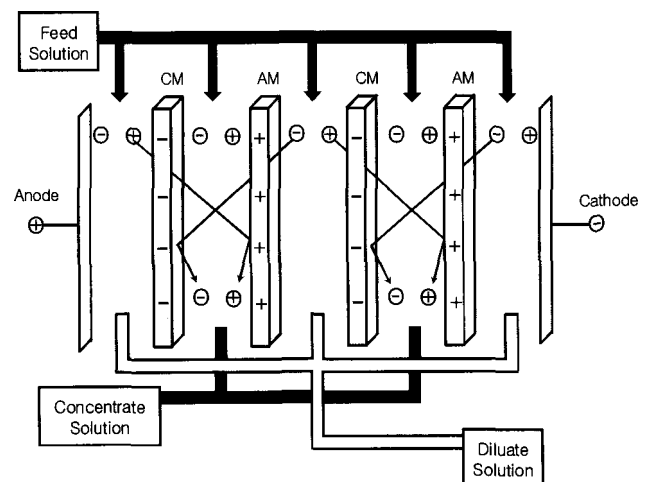


Figure 1. Principle of electrodesalination.

Table 1. Specifications of ion exchange membranes and membrane stacks

	Cation exchange membrane	Anion exchange membrane
Model names	Selemion CMV	Selemion AMV
Types of membrane	Strong acidic cation permeable membrane	Strong basic anion permeable membrane
Thickness (μm)	130	130
Counter-ion	Na^+	Cl^-
Effective area of membrane	0.021 m^2/Sheet	
Size of membrane	160 mm \times 280 mm	
Space between membranes	0.75 mm	
No. of cell pairs	10	

게 된다. 이러한 원리를 이용하여 이온의 농축과 분리를 할 수 있게 된다. 두 전극 사이에 교차적으로 양이온막과 음이온막을 설치하고 직류를 흐르게 하면 교차된 막 사이에서는 이온농도가 증가하지만 다른 막 사이에서는 이온농도가 감소하는 효과가 나타나 결과적으로 농축용액으로 분리된다[8].

전기투석 공정은 Figure 1에 나타낸 것과 같이 양극과 음극 사이에 양이온교환막과 음이온교환막이 한 쌍의 셀(cell pair)을 구성하고 있으며 전기적으로 하전된 막과 전위차의 조합에 의해 다양하게 배열하여 사용할 수 있다. 전해질을 포함한 수 용액이 이들 cell pair 사이에 공급되고, 양극과 음극 사이에 직류전원을 통해 주면 양이온은 음극을 향하여 이동하게 되고 음이온은 양극을 향하여 이동하게 된다. 이때 양이온은 음이온을 띠고 있는 양이온교환막을 쉽게 통과하나 양이온을 띠고 있는 음이온교환막에 의해서는 배척된다. 음이온의 경우는 양이온과 정반대의 공정이 진행되게 되며, 이로 인해 농축실과 희석실이 교대로 나타나게 된다. 희석된 용액은 일반적으로 희석액(dilutate), 농축된 용액은 농축액(concentrate)이라 칭한다.

전기투석법은 이온교환막의 성질이나 운전조건에 따라 투과속도가 달라지며, 이온에 따라서도 투과속도가 다르다. 이온교환막을 통한 이온의 투과성은 선택투과 특성이나 이온종의 특성 및 유입 용액의 농도, pH, 유량, 전류밀도 등과 같은 운전조

건에 의존하며, 이온교환막을 통한 선택적 이온투과는 주로 특정 이온 종에 대한 선택특성, 유입 용액의 농도에 대한 이온 선택성의 평가 및 이온교환막을 통한 이온의 선택투과 차이 등에 영향을 받는다. 전기투석에 사용되는 이온교환막은 높은 선택투과성, 낮은 전기저항, 높은 기계적 강도, 높은 화학적 안정성 등의 물성을 보유하는 것이 권장된다.

2.2. 실험장치

본 연구에서 사용한 전기투석장치는 기본적으로 회분식 시스템이지만 연속식으로도 운전이 가능하도록 제작되었다. 시스템은 희석조(유입액조), 농축조(유출액조), 전극액조, membrane stack, 펌프, 유량계, 정류기 등으로 구성되었다. 희석조, 농축조 및 전극액조는 내화학성이 좋은 아크릴로 제작되었으며, 부피는 6 L이다. 그리고 최대유속이 17 L/min인 내화학성 magnetic pump를 사용하여 인공폐수 및 전극액을 이송하였으며, 유량계를 사용하여 유량을 확인하였다. 또한 DC 0~35 V, 0~10 A, SCR 정류방식의 정류기(신일전자디지털(주), 한국)를 사용하여 전류를 공급하였다. Figure 2는 사용된 전기투석 장치의 개략도와 장치사진을 보여준다.

Membrane stack은 일본 AGC ENGINEERING CO., LTD.의 CH-0 모델을 사용하였다. Stack은 모두 10개의 cell pairs, 두 개의 극, 그리고 3장의 양이온교환막과 그 밖의 셀 프레임으로 구성되어있다. 하나의 cell pair는 양이온 교환막 1장, 음이온 교환막 1장, 그리고 셀 프레임 2장을 포함한다. Table 1은 실험에 사용된 membrane과 stack에 대한 사양을 보여준다.

2.3. 실험방법

다양한 농도의 질산성 질소 용액과 전극액을 제조하기 위하여 Junsei Chemical Co.의 특급시약 KNO_3 와 Na_2SO_4 를 사용하였다. 처리수로 사용될 질산성 질소 용액은 산업폐수 중 고농도의 질산성 질소에 의해 오염된 폐수를 기준으로 500, 1,000, 2,000, 3,000 mg NO_3^-/L 의 4가지 농도로 제조하여 사용하였다. 용액은 미국 Barnstead사의 Ultrapure Water System을 사용하여 전도도가 0.054 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 이하에서 저항률

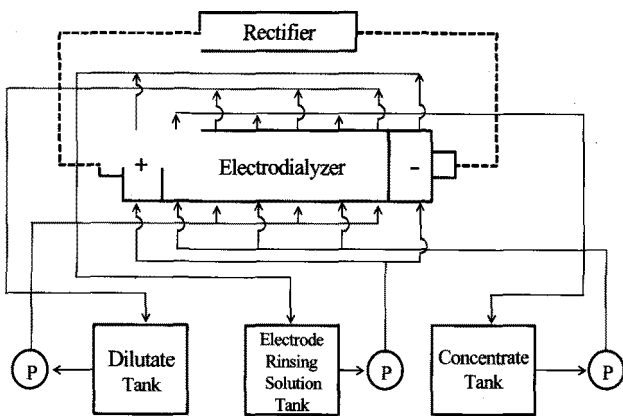


Figure 2. Schematic diagram of electro dialysis apparatus.

(resistivity) 값이 안정한 상태인 18.1~18.2 M Ω -cm 범위의 초순수를 이용하여 제조하였다. 모든 실험에 전극액은 4 wt% Na₂SO₄ 수용액을 사용하였다.

희석액은 전기투석기로 유입되어 희석되는 용액을 말하고, 전기투석기를 통과 시 이온교환막을 통하여 희석액으로부터 투과된 질산성 질소에 의해 농축되는 용액을 농축액이라 한다. 회분식 실험의 경우 유입용액이 희석조에서 전기투석기를 순환하며 희석되고, 질산성 질소를 함유한 용액이 이온교환막을 통과하여 농축조로 모이게 된다. 연속식은 유입액과 유출액의 순환 없이 전기투석기를 one pass로 통과시키는 방법이다. 본 실험에서는 회분식 방식으로 진행하여 질소이온의 제거특성을 연구하였다.

질산성 질소 제거실험은 정류기를 사용하여 정전압 모드로 수행되었고, 농축액 및 희석액의 농도, 유입유속, 공급전압의 3가지 운전변수에 따른 제거능을 실험하였다. 유입유속, 유입농도의 영향에 대한 실험에서 전압은 한계전류밀도의 80%에 해당하는 전압으로 진행하였다. 농축액의 농도에 따른 제거효율 실험을 제외하고는 농축액과 희석액은 같은 농도로 하여 실험을 진행하였다. 유입유속은 0.4~3.2 L/min 사이에서 유량변화에 따른 제거효율을 측정하였다. 공급전압의 영향은 한계전류밀도의 60, 80, 100%에 대하여 실험하였다. 전극액은 4 L로 실험을 하였으며, 농축액과 희석액은 5L로 하였다.

샘플의 채취는 분석에 필요한 최소한의 양으로 3 mL를 채취하였으며, 15분마다 샘플을 채취하여 전기전도도, 온도, 농도를 측정하였다. 실험운전의 종료시점은 질산성 질소의 농도가 총질소에 대한 방류수 수질기준인 20 mg/L 이하가 되었을 때로 하였다.

2.4. 분석

희석액과 농축액의 질산성 질소 농도 분석에 Metrohm사의 861 Advanced Compact IC (ion chromatography)가 사용되었으며, 한 시료에 대해 3회 분석하여 재현성을 확인하였다. 전기전도도의 측정은 HANNA INSTRUMENTS(포르투갈)사의 HI9032를 사용하였으며, 매 분석 시 12,860 μ S/cm의 buffer solution으로 검량선을 작성하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 한계전류밀도(limiting current density, LCD)

전기투석 공정의 운전에서 지속적으로 전압을 높여주면, 일정 수준의 전압까지는 전류가 높아지지만, 그 이상의 전압에서는 전압을 높여주어도 전류가 높아지지 않는 상태가 된다. 이 상태에서는 희석액에 남아 있는 염이 거의 없어 막 표면에서 전류를 운반할 이온이 없는 상태다. 이 때 지속적으로 공급되는 기전력은 물분해 현상으로 이어져 전류를 소모하므로 전류 효율이 저하된다. 막표면에서 물분해로 생성된 H⁺와 OH⁻는 양이온막 표면에서는 pH를 감소시켜 막에 영향을 주고, 음이온막 표면에서는 pH를 증가시켜 다가이온의 침전을 야기해 운전을 불가능하게 할 수 있다. 이 지점을 한계전류밀도라 하며,

주어진 막의 조건에서 전기적인 저항을 최소로 해주고, 전류 효율을 최대로 해 줄 수 있는 조건에서의 최대전류밀도로 정의된다. 따라서 전기투석기의 운전은 주어진 조건에서 측정되는 한계전류밀도, 즉, 물분해가 일어나는 조건 이하에서 운전되어야 한다[7-9].

전기투석기의 한계전류밀도는 전류(I)-전압(V) 관계 즉, I/I-V/I curve를 통해 측정할 수 있다. 일반적으로 I/I-V/I curve의 변곡점이 한계전류밀도를 나타낸다[10]. 한계전류밀도 이상의 전류에서는 전류가 증가함에 따라 전체 저항이 급격히 증가하는데, 이는 막의 탈염표면(desalting surface)에서 경계층의 두께가 증가하여 용액의 저항이 커지기 때문이다. 한계전류밀도에 영향을 주는 인자로는 유입유속, 이온농도, 막 간 간격 등이다 [11,12].

한계전류밀도에 영향을 미치는 운전인자로 농도와 유입유속이 선택되었다. 농축액과 희석액은 같은 농도로 하였고, 회분식으로 실험을 진행하였다. 실험은 V-I법을 적용하여 공급전류를 0.1 A 단위로 증가시키면서 셀 전압을 측정하는 방식으로 진행하였다. 그려진 그래프를 통해 얻어진 변곡점에 대한 전류가 한계전류가 되며, 그것을 막의 유효면적으로 나누어 한계전류밀도를 계산하였다.

한계전류밀도에 유입농도의 영향을 측정하는 실험에서 유입유속은 1.6 L/min로 고정하였다. 농축액과 희석액의 농도는 같게 하여 질산성 질소의 농도를 500, 1,000, 2,000, 3,000 mg/L로 변화시키면서 한계전류밀도를 측정하였다. Figure 3은 농도에 따른 V-I 관계를 보여준다. 한계전류밀도 이상에서는 공급되는 전류에 대한 셀 전압의 증가율이 증가한다. Figure 4는 Figure 3으로부터 측정된 한계전류밀도와 유입농도와의 관계를 보여준다. 한계전류밀도는 유입농도에 따라 선형으로 증가한 것을 보였다. 이것은 유입액의 농도가 증가할수록 membrane stack의 희석액이 통과하는 부분에서 막과 bulk solution 사이에 형성된 확산경계층에서 농도구배가 커져 물질전달에 대한 driving force가 커져 이에 따라 한계전류밀도가 증가하였기 때문이다. Figure 3으로부터 도식적으로 계산된 한계전류밀도는 각각 500 mg/L에서 5.71 mA/cm², 1,000 mg/L에서 9.52 mA/cm², 2,000 mg/L에서 18.57 mA/cm², 3,000 mg/L에서

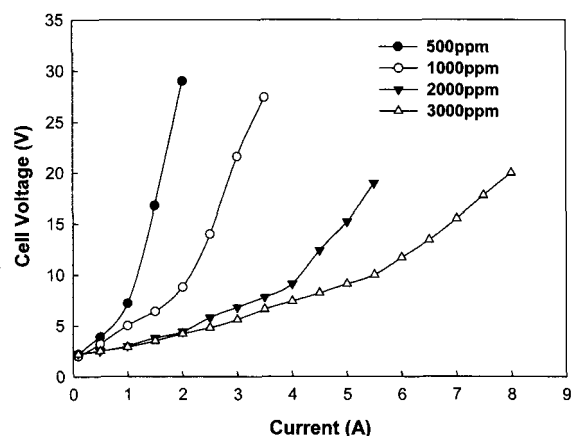


Figure 3. V-I measurements at various NO₃⁻-N concentrations.

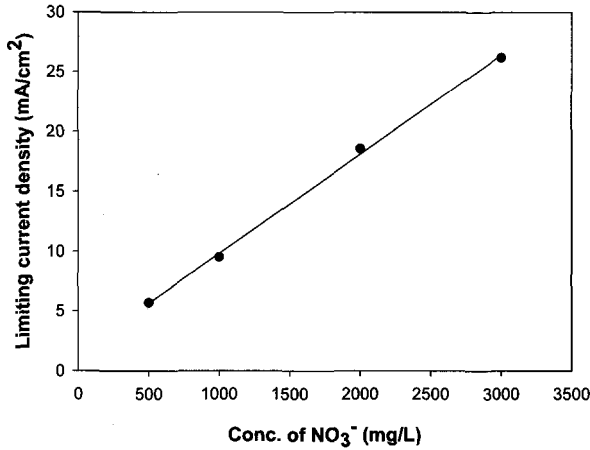


Figure 4. Limiting current densities at various NO₃⁻-N concentrations.

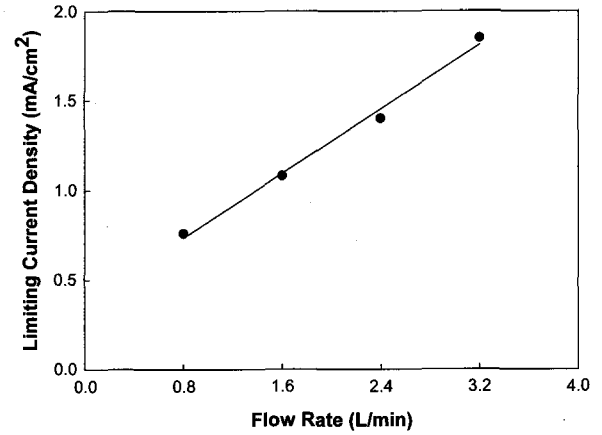


Figure 6. Limiting current densities at various flow rates.

26.19 mA/cm²로 측정되었다.

유입유속에 따른 한계전류밀도의 변화를 측정하는 실험은 농축액과 희석액의 초기농도를 1,000 mg/L로 고정하고 유입 유속을 0.8, 1.6, 2.4, 3.2 L/min로 변화시키면서 공급전류에 따른 셀 전압을 측정하여 Figure 5의 V-I 그래프를 얻었다. 그래프에서 나타나는 변곡점이 한계전류를 나타내는데 유입유속이 증가함에 따라 한계전류가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 유입유속이 증가함에 따라서 확산경계층의 두께가 얇아지고, 그에 따라 막의 저항이 작아지고, 결과적으로 한계전류 밀도가 커지기 때문이다. Figure 5로부터 도식적으로 계산된 한계전류밀도는 각각 0.8 L/min에서 7.24 mA/cm², 1.6 L/min에서 9.76 mA/cm², 2.4 L/min에서 13.24 mA/cm², 3.2 L/min에서 14.85 mA/cm²로 측정되었다. Figure 6은 유속에 따라 한계전류밀도가 선형으로 증가하는 것을 보여준다.

3.2. 농도의 영향

농도에 따른 질산성 질소의 제거 특성에 관한 실험은 유입농도 즉, 희석액의 초기농도와 농축액의 초기농도에 대한 영향으로 구분하여 수행되었다. 희석액의 초기농도 영향 실험은 유입

유속을 1.6 L/min, 정전압을 7 V로 고정하고 농축액의 초기농도를 1,000 mg/L로 하여 실험하였다. 7 V는 한계전류밀도 조건에서 측정된 전압의 80%에 해당한다. 한계전류밀도 조건으로 운전할 시 물분해 현상으로 문제가 야기될 위험을 방지하고자 일반적으로 한계전류밀도 보다 조금 낮은 조건으로 운전한다. 희석액의 초기농도는 500, 1,000, 2,000 mg/L로 변화시키면서 전기투석의 질산성 질소 제거효율을 측정하였다. Figure 7은 희석액의 농도 변화에 따른 질산성 질소의 제거효율을 나타내었다. 희석액의 초기농도가 증가함에 따라 목표농도에 도달하는 시간은 길어져 희석액 농도가 500 mg/L일 때는 60분경, 1,000 mg/L일 때는 70분경, 2,000 mg/L일 때는 100분경에 목표 농도 이하로 질산성 질소가 희석되었다. 목표농도에 도달하는 시간은 희석농도에 직선적으로 비례하는 경향을 보였다.

농축액 초기농도의 영향에 대한 실험에서는 희석액의 초기농도를 1,000 mg/L 고정하였고, 그 밖의 운전조건은 희석액의 농도변화 실험과 같았다. 농축액의 초기농도를 500과 1,000 mg/L로 변화시키면서 질산성 질소의 제거효율을 측정하였다. Figure 8은 농축액의 농도 변화에 따른 희석액의 질산성 질소의 제거를 나타낸다. 농축액 초기농도가 500 mg/L일 때와

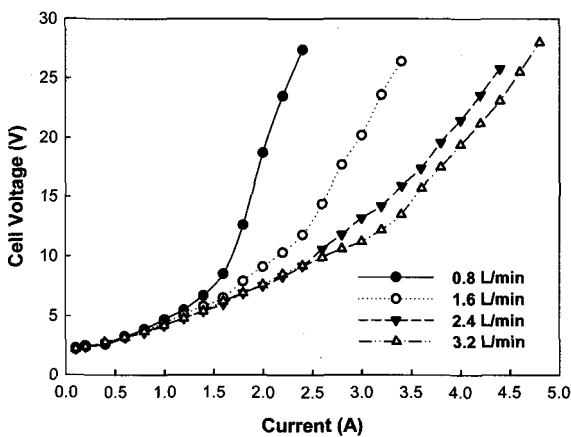


Figure 5. V-I measurements at various flow rates.

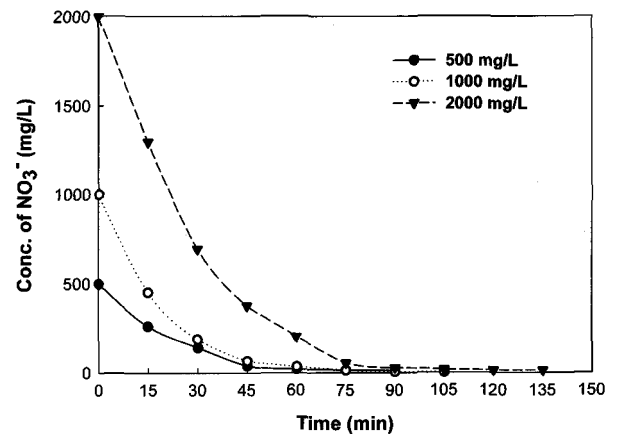


Figure 7. Effect of diluate concentration on NO₃⁻-N removal.

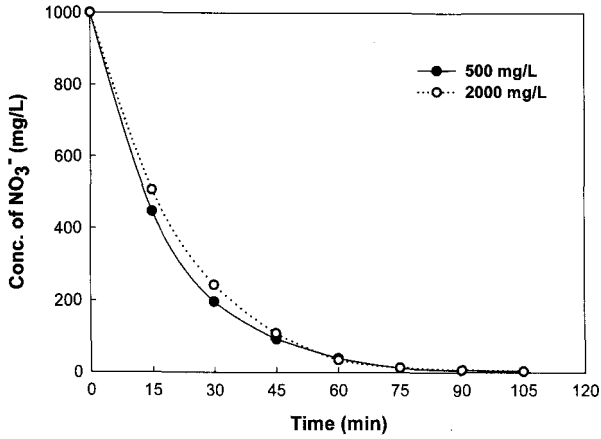


Figure 8. Effect of concentrate concentration on NO_3^- -N removal from diluate.

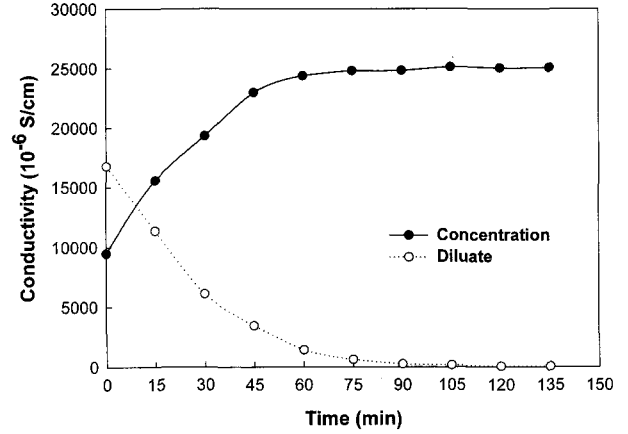


Figure 10. Variation in conductivities of diluate and concentrate during the experiment.

1,000 mg/L일 때 모두 70분경에 목표 농도 이하로 질산성 질소가 희석되었다. 농축액의 초기농도는 질산성 질소의 제거속도에 크게 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다. 전기투석에서의 농축액은 전기투석 운전 시 농축조의 전기전도도를 상승시켜 초기에 원활한 전류흐름을 주기 위하여 일정 농도의 용액으로 하여 실험을 진행하는 것이 일반적이며, 그 농도는 희석액의 질산성 질소 제거속도에 큰 영향이 없었다.

3.3. 유입유속의 영향

유입유속의 변화에 따른 질산성 질소의 제거실험은 희석액과 농축액의 농도를 1,000 mg/L로, 정전압을 7 V로 고정하고 유입유속을 0.4, 0.8, 1.6, 3.2 L/min으로 변화시켰다. Figure 9는 유입유속의 변화에 따른 질산성 질소의 제거효율을 나타냈다. 유입유속이 3.2 L/min일 때는 65분경에 목표 농도 이하로 되었으며, 1.6 L/min일 때는 70분경, 0.8 L/min일 때는 80분경, 그리고 마지막으로 0.4 L/min일 때는 약 110분경에 목표 농도 이하로 질산성 질소가 제거되었다.

유입유속이 증가하면 membrane stack의 희석액 부분과 농축액 부분에서 물질전달이 일어나는 막 경계층의 두께가

얇아져 물질전달의 저항의 감소로 물질전달의 속도가 빨라진다. Figure 9에서 유입유속이 0.4 L/min에서 0.8 L/min로 증가함에 따라 제거속도의 증가가 확인된다. 그러나 0.8 L/min에서 1.6 L/min으로 증가 시 제거속도의 증가는 상당히 완화되었고, 1.6과 3.2 L/min에서의 제거속도는 거의 유사함을 보여준다. 이는 낮은 유입유속에서는 막 경계층의 두께증가가 제거속도에 미치는 영향이 크지만, 높은 유입유속에서는 stack에서의 체류시간 감소가 막 경계층의 두께감소의 영향을 상쇄시키는 것으로 사료된다. Figure 10은 초기농도가 농축액 1,000 mg/L, 희석액 2,000 mg/L에서 운전한 경우 두 용액의 전기전도도 변화를 나타낸다. 희석액의 전도도 변화는 Figure 7의 희석액 초기농도 1,000 mg/L에 대한 결과와 같이 70분정도에서 목표농도에 도달하는 것으로 판단된다. 따라서 전기투석기의 운전 시 분석기기를 이용한 농도 분석과 더불어 현장에서 짧은 시간에 바로 측정을 가능하게 하는 공정분석용으로 전기전도도의 적용이 추천된다.

3.4. 전압의 영향

전압의 변화에 따른 질산성 질소의 제거실험은 희석액과 농

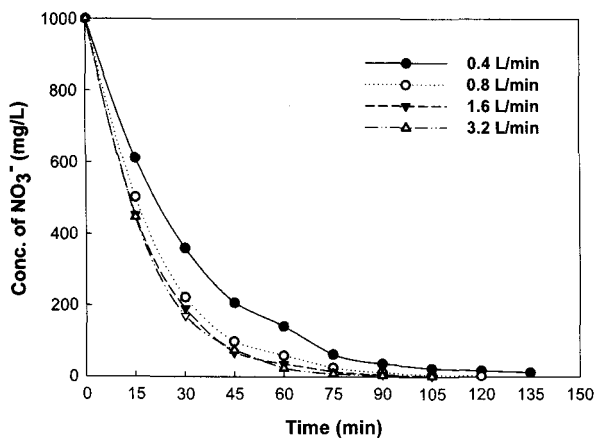


Figure 9. Effect of flow rate on NO_3^- -N removal from diluate.

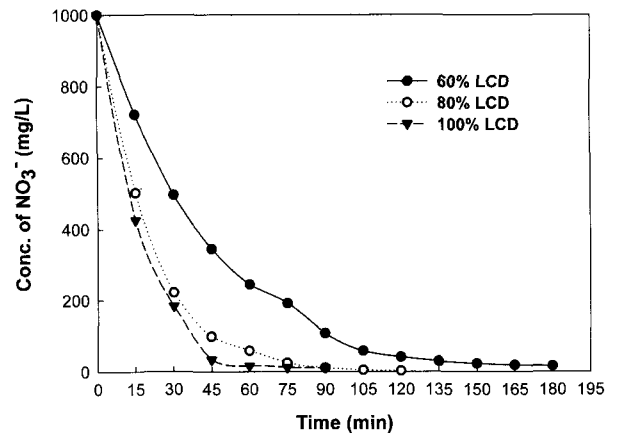


Figure 11. Effect of voltage on NO_3^- -N removal from diluate.

축액의 초기농도를 1,000 mg/L로, 유입유속을 1.6 L/min으로 고정하고 정전압을 한계전류밀도에 해당하는 전압의 60, 80, 100%로 변화시키면서 실험하였다. Figure 11은 정전압의 변화에 따른 질산성 질소의 제거효율을 나타내었다.

전압이 한계전류의 60%일 때는 160분경, 한계전류의 80%일 때는 80분경, 100%일 때는 60분경에 목표 농도 이하로 질산성 질소가 제거되었다. 전압을 60%에서 80%로 증가시켰을 때 목표 농도에 도달하는 시간은 반으로 감소되었지만, 80%에서 100%로 증가시켰을 때에는 시간 증가가 20분으로 둔화되었다. 한계전류밀도 조건에서 운전이 물분해에 의한 전력손실, 막 오염, 강산성상태로 인한 막손상 등을 우려한다면 한계전류밀도의 80~90% 범위에서 운전하는 것이 효율적 운전이라 할 수 있다.

4. 결 론

고농도의 질산성 질소를 함유하는 폐수의 처리에 전기투석법의 적용 가능성을 평가하기 위하여 전기투석공정의 운전인자 중 유입농도, 운전전압, 그리고 유속이 질산성 질소의 제거 효율에 미치는 영향을 회분식 실험으로 측정 한 결론은 다음과 같이 요약된다.

- 1) 한계전류밀도는 희석액이 통과하는 부분의 막표면에 형성된 확산경계층에서 농도구배가 커져 유입농도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 또한 유입유속이 증가함에 따라 확산경계층의 두께 감소로 인한 물질전달의 저항 감소로 한계전류밀도는 유입유속에 따라 선형적으로 증가하였다.
- 2) 희석액의 초기농도인 유입농도와 목표농도에 도달하는 시간은 직선적으로 비례관계를 보였고, 농축액의 초기농도가 제거속도에 미치는 영향은 거의 없었다.
- 3) 저속에서의 유입유속의 증가는 확산경계층의 두께를 감소시킴으로써 제거속도를 증가시켰지만, 일정속도 이상에서는 제거속도에 미치는 영향이 미미하였다. 이는 유속증가로 인한 막 내부에서의 용액의 체류속도 감소에 기인하는 것으로 사료된다.
- 4) 운전전압의 증가에 따라 제거속도는 증가하였지만 그 증가속도는 점차 저하되었고, 한계전류밀도에서 운전 시 문제점으로 한계전류밀도에 해당하는 전압 이하에서 운전이 적절하다.
- 5) 본 연구에 사용된 전기투석모듈에서 고농도의 질산성 질소를 제거하는 최적 운전조건으로 유입유속 1.6 L/min, 한계전류밀도의 80~90%에 해당하는 운전전압이 권장된다.

감 사

이 논문은 2008학년도 동의대학교 교내연구비(과제번호

2008AA187)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kalagiri, J. R., "Nitrate Removal from Groundwater Using Cyclically Operated Packed-Bed Bio-Denitrification Reactors," M.S. Thesis, University of Nebraska-Lincoln, U.S.A., 1994.
2. Pontius, F. W., "Nitrate and Cancer. Is there a Link?," *J. Am. Water Works Ass.*, **85**(4), 12-14 (1993).
3. Yoon, T., Shon, Z. H., Lee, G., Moon, B., Noh, B., and Sung, N., "Parametric Studies on the Performance of Anion Exchange for Nitrate Removal," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(2), 170-177 (2001).
4. Min, J. H., and Kim, H. S., "The Removal of Nitrate-nitrogen from Ground Water by Electrodialysis," *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **22**(3), 307-314 (2008).
5. Del Pino, M. P., and Durham, B., "Wastewater Reuse through Dual-membrane Processes: Opportunities for Sustainable Water Resources," *Desalination*, **124**, 271-277 (1999).
6. Martin, C. J., Kartinen, Jr. v E. O., and Condon, J., "Examination of Processes for Multiple Contaminant Removal from Groundwater," *Desalination*, **102**, 35-45 (1995).
7. Strathmann, H., *Ion Exchange Membrane Separation Processes, Membrane Science and Technology Series, 9*, Elsevier B.V., Amsterdam, Netherlands, 2004, pp. 147-184.
8. Sata, T., *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2004, pp. 215-250.
9. Kim, K. S., Kim, S. H., and Jung, I. H., "The Characteristics of Ni Plating Rinse Wastewater Treatment by a Electrodialysis Apparatus," *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **4**(4), 241-249 (2001).
10. Cowan, D. A., and Brown, J. H., "Effect of Turbulent on Limiting Current in Electrodialysis Cells," *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1445-1448 (1959).
11. Tanaka, Y., "Concentration Polarization in Ion-exchange Membrane Electrodialysis—the Events Arising in a Flowing Solution in a Desalting Cell," *J. Membrane Sci.*, **216**, 149-164 (2003).
12. Tanaka, Y., "Current Density Distribution, Limiting Current Density and Saturation Current Density in an Ion-exchange Membrane Electrodialyzer," *J. Membrane Sci.*, **210**, 65-75 (2002).