

## 전기투석과 이온교환수지를 이용한 스테인레스 산업의 산세폐수 내 질산성 질소의 제거

윤영기 · 박연진 · 오상화 · 신원식 · 최상준 · 류승기\*

경북대학교 환경공학과, \*POSCO 기술연구원

(2009년 3월 11일 접수; 2009년 4월 28일 수정; 2009년 5월 29일 채택)

### Removal of Nitrate-Nitrogen in Pickling Acid Wastewater from Stainless Steel Industry Using Electrodialysis and Ion Exchange Resin

Young-Ki Yun, Yeon-Jin Park, Sanghwa Oh, Won Sik Shin,  
Sang June Choi and Seung Ki Ryu\*

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*

*\*POSCO Technical Research Laboratories, Gyeongbuk 790-785, Korea*

(Manuscript received 11 March, 2009; revised 28 April, 2009; accepted 29 May, 2009)

#### Abstract

Lab-scale Electrodialysis(ED) system with different membranes combined with before or after pyroma process were carried out to remove nitrate from two pickling acid wastewater containing high concentrations of  $\text{NO}_3^-$  ( $\approx 150,000$  mg/L) and F ( $\approx 160,000$  mg/L) and some heavy metals(Fe, Ti, and Cr). The ED system before Pyroma process(Sample A) was not successful in  $\text{NO}_3^-$  removal due to cation membrane fouling by the heavy metals, whereas, in the ED system after Pyroma process(Sample B), about 98% of nitrate was removed because of relatively low  $\text{NO}_3^-$  concentration (about 30,000 mg/L) and no heavy metals. Mono-selective membranes(CIMS/ACS) in ED system have no selectivity for nitrate compared to divalent-selective membranes(CMX/AMX). The operation time for nitrate removal time decreased with increasing the applied voltage from 10V to 15V with no difference in the nitrate removal rate between both voltages. Nitrate adsorption of a strong-base anion exchange resin of  $\text{Cl}^-$  type was also conducted. The Freundlich model( $R^2 > 0.996$ ) was fitted better than Langmuir model( $R^2 > 0.984$ ) to the adsorption data. The maximum adsorption capacity ( $Q^0$ ) was 492 mg/g for Sample A and 111 mg/g for Sample B due to the difference in initial nitrate concentrations between the two wastewater samples. In the regeneration of ion exchange resins, the nitrate removal rate in the pickling acid wastewater decreased as the adsorption step was repeated because certain amount of adsorbed  $\text{NO}_3^-$  remained in the resins in spite of several desorption steps for regeneration. In conclusion, the optimum system configuration to treat pickling acid wastewater from stainless-steel industry is the multi-processes of the Pyroma-Electrodialysis-Ion exchange.

**Key Words** : Electrodialysis, Ion exchange resin, Nitrate-nitrogen, Pickling acid wastewater

## 1. 서론

스테인레스 스틸 업계의 산세공정은 금속 표면의 스케일 제거와 표면 특성을 향상시키기 위한 공정으로, 일반적인 산세공정은 질산하에서 전기분해하는 전해산세와 전기분해 없이 질산과 불산을 사용하는 혼산무전해 공정으로 나누어지는데, 대부분의 스테인레스 스틸 제조 기업에서는 혼산무전해 공정을 채택하고 있다. 스테인레스 스틸을 생산시 열처리 과정에서 생성된 black oxide layer( $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ )와 chromic depleted layer를 제거하는 산세공정에서 질산과 불산을 사용하기 때문에 질산성 질소와 불산이 다량으로 배출된다.

질산성 질소를 제거하기 위한 분리공정으로서 이온교환(ion exchange), 역삼투(reverse osmosis), 전기투석(electrodialysis), 생물학적 탈질(biological denitrification) 등이 있으며, 본 연구에서는 스테인레스 폐산중의 질산성 질소를 처리하기 위해 전기투석법과 이온교환법을 적용하였다. 전기투석 공정은 전위차를 구동력으로 하여 이온을 이동시키고, 이온교환막을 이용해 이온을 농축 및 희석하는 공정으로 유기산의 회수<sup>1)</sup>, 산-알칼리 회수<sup>2,3)</sup>, 초순수 제조, 보일러수 정제, 음용수중 질산의 제거<sup>4)</sup>, 해수의 염전처리<sup>5)</sup>, 이온성분을 다량 함유하는 폐수 처리<sup>6)</sup> 등에 이용되고 있다. 그리고 이온교환은 상과 상 사이에 이온이 전달되는 물리화학적 과정을 의미하며, 이온교환은 주로 연수화(water softening), 철<sup>7)</sup>과 망간의 제거, 질소<sup>8)</sup>와 불소 제거, 유기 금속 회수, 초순수의 제조, 방사성 핵종의 제거를 목적으로 사용되고 있다<sup>9)</sup>.

현재 P 사에서는 스테인리스 폐산을 회수하기 위해 산세 폐수를 증발농축하는 파이로마법(Pyroma process)이 적용되고 있으나, 공정 내 발생하는 폐산에 비해 처리 용량이 크지 않아 산세 공정의 증설시 파이로마공정의 처리한계에 도달하여 산회수 공정으로 유입되지 못하는 폐산은 중화침전법으로 처리해야 하는 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 폐수내 불산의 재생과 금속이온의 제거가 용이하나, 질산성 질소의 처리 효율이 낮은 열을 이용한 증발식 산회수 방식인 파이로마 공정의 단점을 보완하기 위해 기존의 파이로마 공정 전단 또는 후단에 이온교환과 전기투석을

적용하여 질산성 질소의 제거 효율을 평가하는 기초연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 대상시료

본 연구에서는  $NaNO_3$ (93%, Duksan Chemical Co., Korea)를 이용하여 제조한  $NO_3^-$ 의 농도가 약 6,400 mg/L인 조제폐수와 국내 P 사의 스테인레스 제조공정 내 혼산의 증발처리 공정인 파이로마 공정 적용 전단계의 시료(Sample A), 공정 적용후단계의 시료(Sample B)를 대상으로 실험을 수행하였다. 산세폐수의 pH는 1이하로 나타났다. 파이로마 공정 전단계의 Sample A에서는 Fe, Ti, Cr의 농도가 높게 나타났으며, 후단계의 Sample B에서는 Fe와 Cr이 전혀 검출되지 않았다. Sample A와 B 모두에서  $NO_3^-$ 와 F<sup>-</sup>가 높게 나타났으나, 파이로마 공정을 통해  $NO_3^-$ 와 F<sup>-</sup>가 제거되어 Sample B에서는 이들의 농도가 크게 저감되었다. 스테인리스 폐산의 증발농축 과정에서 중금속은 다량 제거되었으며, 음이온은 농축과정에서 회수되어 농도가 감소하였다. 그러나 Sample B에는 여전히 고농도의 질산이 존재하므로 그에 대한 처리가 필요하다. 질산 및 불산이 다량 포함된 산세폐수는 PE 재질의 플라스틱 용기에 담아 냉장 보관하여 사용하였다. 원수의 성상은 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Physicochemical characteristics of the pickling acid wastewater before (Sample A) and after (Sample B) Pyroma process

		Sample A	Sample B
pH		0~1	0~1
TDS(mg/L)		147	116
Metal concentration (mg/L)	Cr	8,760	N.D.*
	Fe	33,500	N.D.
	Mn	68	N.D.
	Ni	133	N.D.
	Ti	24,840	636
Anion concentration (mg/L)	F <sup>-</sup>	168,530	10,618
	Cl <sup>-</sup>	N.D.	3,919
	$NO_2^-$	N.D.	N.D.
	$NO_3^-$	100,170~160,000	30,000~40,000
	$SO_4^{2-}$	N.D.	N.D.

\*N.D. = Not detected.

## 2.2. 전기투석

본 연구에서 사용한 전기투석장치의 구성과 특성은 Fig. 1에 나타내었다. 전기투석장치는 전원공급기, 정량펌프, 스택, 농축조, 희석조, 전해질조로 구성되어지며, 이는 전류밀도, 스페이서 구성, 전해액의 종류 및 농도, 유속, 압력등의 변수에 의해 그 성능이 변화한다. 따라서, 사영역(dead space)을 최소화 하고 난류형성이 가장 용이한 형태의 스페이서를 제작하여 사용하였으며, 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(99%, Duksan Chemical Co., Korea)를 전해질로 제조하여 사용하였다.

전기투석 실험은 우선 조제폐수를 대상으로 전기투석 시스템의 질산성 질소의 제거효율을 평가하였다. 실패수를 이용한 실험에서는 파이프라인 공정 전·후단 시료의 질산성 질소 제거 효율 평가, 막종류에 따른 질산성 질소 제거효율 평가, 전압의 변화에 따른 질산성 질소 제거효율 평가를 수행하였다. 모든 실험에서 농축조, 희석조, 전해질조의 유량을 200 mL/min으로 고정한 뒤 일정한 전압(10 V)으로 운전하였다. 산세폐수내 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 대한 이온교환막의 성능 평가하기 위해 다가이온막(CMX, AMX)과 일가이온막(ACS, CIMS)을 이용하여 성능 비교를 수행하였는데, 이 중 CMX, CIMS는 양이온교환막이고 AMX, ACS는 음이온교환막이다. 또한, 전압의 변화에 따른 질산성 질소의 제거율 평가를 알아보기 위해 15 V로 전압을 상승시켜 전기투석 시스템을 운전하였다.

## 2.3. 이온교환실험

폐수내의 고농도 질산성 질소를 제거하기 위해 선정된 이온교환수지는 Lewatit MonoPlus™ M500 (Sybron Chemicals, Inc., Germany)로서 넓은 pH 범위에서도 뛰어난 이온교환능을 가진 겔타입 이온교환수지이다<sup>10)</sup>.

이온교환수지의 질산성 질소 제거효율을 평가하기 위해 조제폐수와 실패수를 대상으로 등온흡착 실험과 재생평가 실험을 수행하였다. 조제폐수를 이용한 등온흡착실험은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 농도를 131~10,417 mg/L로 하여 5g의 이온교환수지가 들어있는 50 mL vial에 조제폐수 30 mL를 채운 다음 상온에서 Shaking Incubator(NB-210V, N-Biotec Inc.)를 이용해 25°C, 200 rpm에서 2시간 동안 이온교환 시킨 후 상등액을 채취하여 이온크로마토그래피(IC, DX-320, Dionex, USA)로 용질의 평형농도를 측정하였다. 산세폐수의 등온흡착실험은 Sample A의 경우, 질산성 질소의 농도를 768~170,878 mg/L, Sample B의 경우 질산성 질소 농도를 389~37,400 mg/L의 범위로 제조하여 조제폐수와 동일한 방법으로 실험하였다. 질산성 질소의 등온흡착 실험후 Freundlich 모델과 Langmuir 모델로 곡선맞춤(curve-fitting)하였다.

Freundlich 모델은 다음과 같이 표현되어진다.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1)$$

여기서  $q_e$ (mg/g)는 흡착 평형 상태에서 흡착제 단

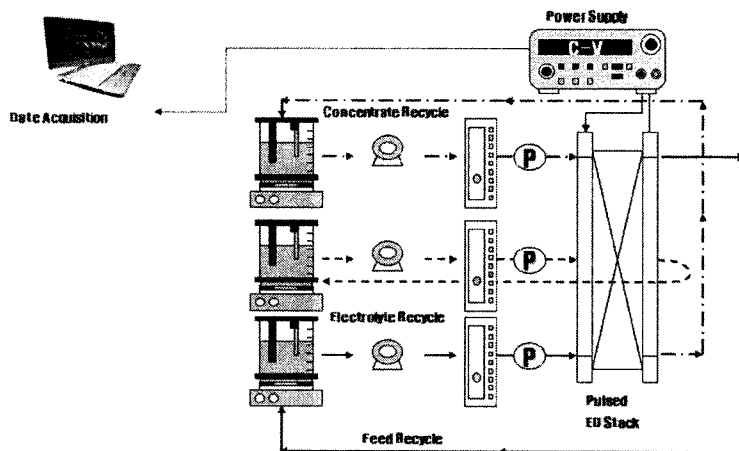


Fig. 1. Schematic diagram of the electro-dialyzer.

위 g당 흡착된 용질의 양,  $C_s(\text{mg/L})$ 는 수용액상의 용질의 평형농도이며  $K_f[(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^N]$ 와  $N(-)$ 은 Freundlich 상수이다.  $K_f$ 는 어떤 특정한 수용액상의 용질의 농도에서 고체상의 흡착능을 나타내고, 지수  $N$ 은 흡착 과정에서 에너지의 크기와 불균일성을 나타낸다.

Langmuir 모델은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

여기서  $Q^0(\text{mg/g})$ 은 최대 흡착용량이며  $b(\text{L/mg})$ 는 흡착 에너지와 관계된 Langmuir 상수이다.

한편, 이온교환수지의 재생능 평가는 5g의 이온교환수지를 함유하는 50 mL vial에 30 mL의 산세폐수 Sample A(100,170~160,000 mg/L)와 Sample B(30,000~40,000 mg/L)를 각각 첨가하여 이온교환실험을 수행한 후 상등액을 제거한 다음 50 mL vial에 5% NaCl 용액 30 mL를 채워 Shaking Incubator (NB-210V, N-Biotec Inc.)를 이용해 25°C, 200 rpm에서 24시간 동안 질산성 질소의 탈착실험을 수행하였다. 탈착된 이온교환수지는 증류수로 수회 세척 후 산세폐수 Sample A와 Sample B를 채워 2시간 동안 재흡착 실험을 수행하였다. 재흡착 실험 후 동일한 과정으로 탈착 및 흡착 과정을 반복 수행하여 이온교환수지의 질산성 질소에 대한 재생 능력을 평가하였다.

## 2.4. 분석 및 측정

질산성 질소는 이온크로마토그래피(IC, DX-320, Dionex, USA)로 분석하였으며, 검량선 범위 내의 농도로 회석하여 duplicate로 반복 실험을 수행하였다. TDS(Total Dissolved Solids)와 전기전도도는 Conductivity meter(Orion 720, USA)로 측정하였다. 산세폐수 내에 불소가 많이 포함되어 있어 유리전극을 사용시 전극에 손상을 주므로, 예폭시 재질의 전극(Mcdel YK - 2001PH, Lutron, USA)을 이용해 산세폐수의 pH를 측정하였다. 시료 내 중금속 함량은 유도 결합 플라즈마 발광광도법(ICP-OES, 2100DV, PerkinElmer, USA)으로 Miramist Nebulizer, RF Coil 1300W의 상태에서 분석하였고, 모든 시료는 cellulose nitrate membrane filter(Whatman, pore size = 0.45  $\mu\text{m}$ )를 이용하여 여과한 후 검량선 범위 내의 농도

로 회석하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전기투석 실험

#### 3.1.1. 조제폐수를 이용한 질산성 질소의 제거 효율 평가

$\text{NO}_3^-$ 의 농도가 약 6,400 mg/L인 조제폐수를 10 V의 일정한 전압에서 CMX와 AMX 막을 이용하여 질산성 질소의 제거효율을 평가한 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 농축과 동시에 탈염이 일어남에 따라 회석조와 농축조에서의 질산성 질소의 농도는 각각 거의 선형적으로 감소 또는 증가하였다. Fig. 2(b)에는 전기투석 운전 시 조제폐수 내 전기전도도 변화를 나타내었다. 정전압 운전 때 전류변화에 의해 운전초기에는 전류가 서서히 감소하다가 운전이 완료되는 시점에서 매우 급격한 전류의 감소가 나타났다. 이는 회석조의 염이 거의 제거되어 물질이동이 거의 없어 회석조의 전기전도도가 급격히 감소했기 때문이다. 조제폐수 내 질산성 질소 제거 실험 결과, 회석조의 경우 10시간 운전후 초기 농도 7,542 mg/L에서 최종 농도 421 mg/L로 질산성 질소가 약 94% 제거되었으며, 농축조의 경우 초기 농도 6,487 mg/L에서 최종 농도 14,100 mg/L로 질산성 질소가 약 99%이상 농축되었다. 조제폐수를 이용한 실험분석 결과, 전기투석에 있어서 CMX와 AMX 막을 이용할 경우 효과적으로 질산성 질소를 제거하는 것으로 나타나, 고농도의 질산성 질소를 함유하는 실패수에 대한 적용분해실험이 수행되었다. 참고로, 본 실험과 동일한 CMX와 AMX 막을 이용한 민과 김<sup>11)</sup>의 실험에서도 전압을 10 V, 초기 농도 16 mg/L의  $\text{NO}_3^-$ -N 제거율을 평가한 결과, 높은 질산성 질소 제거율을 나타내어 실패수로의 적용성이 우수함을 보였다.

#### 3.1.2. 스테인레스 폐산의 질산성 질소 제거 효율 평가

스테인레스 폐산 Sample A(파이로마 진단 산세폐수)를 대상으로 유속 200 mL/min, 전압 10 V에서 CMX와 AMX 막을 이용하여 질산성 질소의 제거효율을 평가하였다. 전기투석장치를 17시간 운전한 결과 질산성 질소가 전혀 제거되지 않았다. 이는 스테인레스 폐산 Sample A에는 불산( $F^-$ =168,530 mg/L)

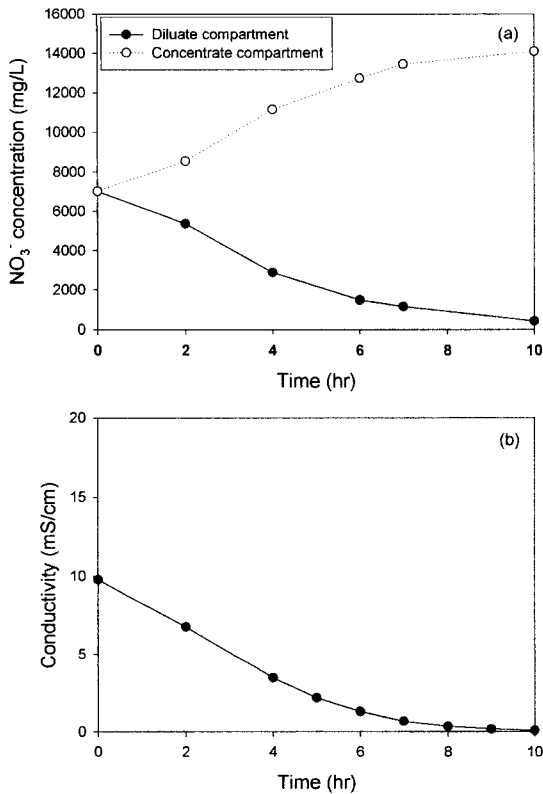


Fig. 2. Change in (a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration and (b) conductivity in synthetic wastewater during electro-dialysis using divalent-selective membranes (CMX/AMX) at constant 10 voltage.

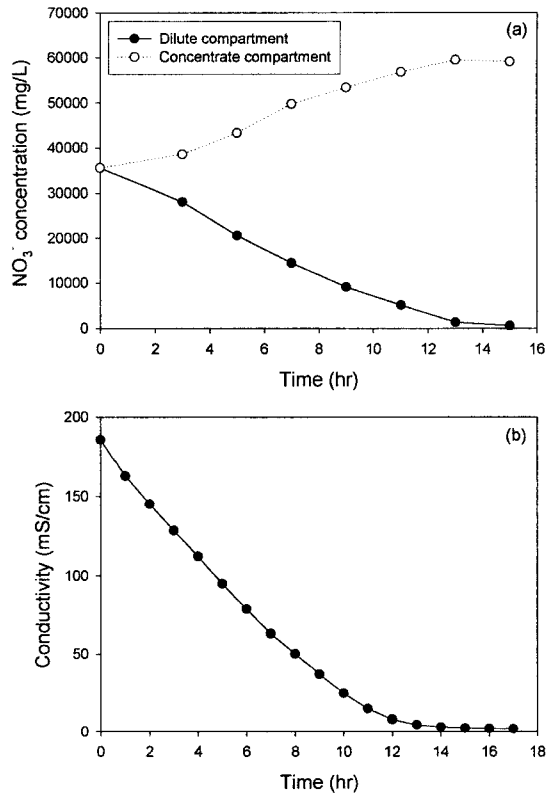


Fig. 3. Change in (a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration and (b) conductivity in wastewater Sample B during electro-dialysis using divalent-selective membranes (CMX/AMX) at constant 10 voltage.

과 질산(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>=100,000 mg/L)이 고농도로 존재할 뿐만 아니라 Fe(33,500 mg/L), Ti(25,000 mg/L), Cr (8,700 mg/L)과 같은 중금속이 다량 함유되어 있기 때문이다. 철과 망간 같은 금속이온은 양전하를 띠고 있는 금속성 이온물질이 표면에 음전하 작용기를 띠고 있는 양이온 교환막에 침착되어 막의 오염의 주원인으로 작용하기 때문에 사료되어진다<sup>12)</sup>.

스테인레스 폐산 Sample B(파이로마 후단 산세폐수)를 대상으로 일정한 전압 10 V로 운전하여 질산성 질소의 제거 효율을 평가하였다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 각각 시간에 따른 질산성 질소 농도와 전기 전도도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 Sample B는 Sample A와는 달리 철이온을 비롯한 다른 금속 이온이 거의 검출되지 않았기 때문에, 전기투석장치를 운전한 결과, Sample A와 달리 질산성 질소의 제거효율이 매우 높게 나타났다.

초기 농도 35,000 mg/L에서 15시간 운전후 최종 농도 421 mg/L로 질산성 질소가 약 98% 제거되었으며, 농축조의 경우 초기 농도 35,000 mg/L에서 최종 농도 59,057 mg/L으로 질산성 질소가 약 68% 농축되었다. 이는 Sample B에서는 막 오염의 주원인인 금속이온이 거의 없으며, 파이로마 공정을 거치면서 F<sup>-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 감소하였기 때문으로 사료된다. Fig. 3(b)에 나타난 바와 같이 정전압 운전에 따른 전기전도도의 변화가 심하게 나타났는데, 운전 초기에는 전도도가 급격하게 감소하다가 운전이 완료되는 시점에서 거의 일정하게 나타났다. 완료시점의 경우 희석조의 염이 대부분 제거되어 물질이동이 거의 없었기 때문이다<sup>13)</sup>.

### 3.1.3. 일가 이온막을 이용한 질산성 질소의 제거 효율 평가

스테인레스 폐산 Sample B(파이로마 후단 산세폐

수)를 대상으로 일가이온막인 CIMS와 ACS 막을 사용하여 유속 200 mL/min, 전압 10 V의 조건에서 질산성 질소 제거효율을 살펴보았다(Fig. 4). CIMS와 ACS막을 적용하여 전기투석 장치를 운전한 결과 초기 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 약 31,800 mg/L에서 15시간 운전 후 약 553 mg/L까지 감소하였으며, 질산성 질소가 약 98% 제거되었으며, 농축조의 경우 초기 농도 35,000 mg/L에서 최종 농도 59,057 mg/L으로 질산성 질소가 약 68% 농축되었다. Fig. 4에서 회석조의 초기 전기전도도가 193.8 mS/cm에서 15시간 후에는 0.76 mS/cm으로 감소하였다.

ACS 막은 일가의 음이온에 대해서 선택성이 있으며, CIMS 막은 일가의 양이온에 대해 선택성이 있다. 연과 문<sup>4)</sup>은 일가이온교환막인 ACS와 다가이온교환막인 AM-1의 선택성 비교 실험을 수행하였는데, 같은 농도의 질산이온과 황산이온이 들어 있

는 수용액으로 실험한 결과, 황산이온 보다 ACS 막에서 질산 이온이 빨리 이동하였으며, ACS 막의 일가 이온에 대한 선택성과 다가이온에 대한 배척성을 가진다고 주장하였다. 본 연구에서도 연과 문<sup>4)</sup>의 연구결과와 같이 다가이온막에 비해 일가이온막이 질산성 질소의 처리 효율이 높을 것으로 사료되었으나, 질산성 질소의 제거율과 거의 처리시간이 유사하게 나타났다. 이는 폐산 안에 질산성 질소와 불산과 같은 일가 음이온이 고농도로 존재하기 때문이며, 그 성능 차이는 확연히 크지 않다고 사료된다.

3.1.4. 전압의 변화에 따른 질산성 질소 제거 효율 평가

스테인레스 폐산 Sample B(파이로마 후단 산세폐수)를 대상으로 유속 200 mL/min, 전압 15 V에서 다가이온막인 CMX와 AMX를 사용하여 질산성 질소의 제거효율을 평가하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같

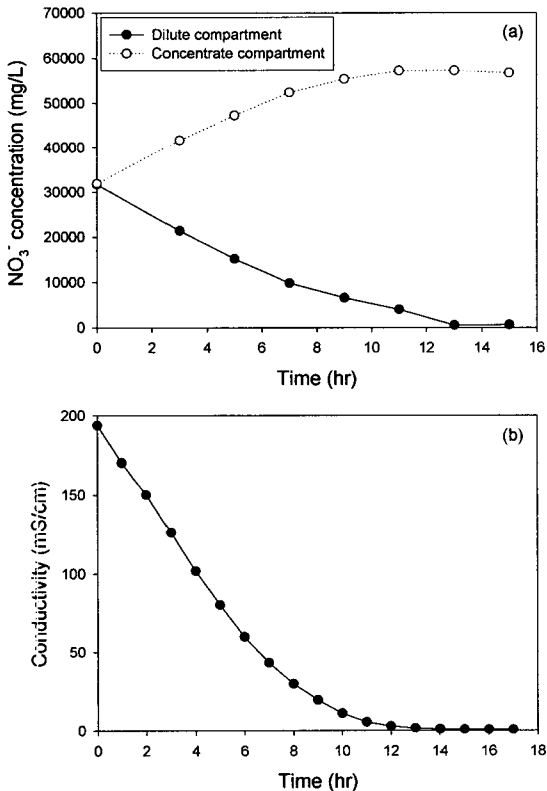


Fig. 4. Change in (a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration and (b) conductivity in wastewater Sample B during electro-dialysis using mono-selective membranes (CIMS/ACS) at constant 10 voltage.

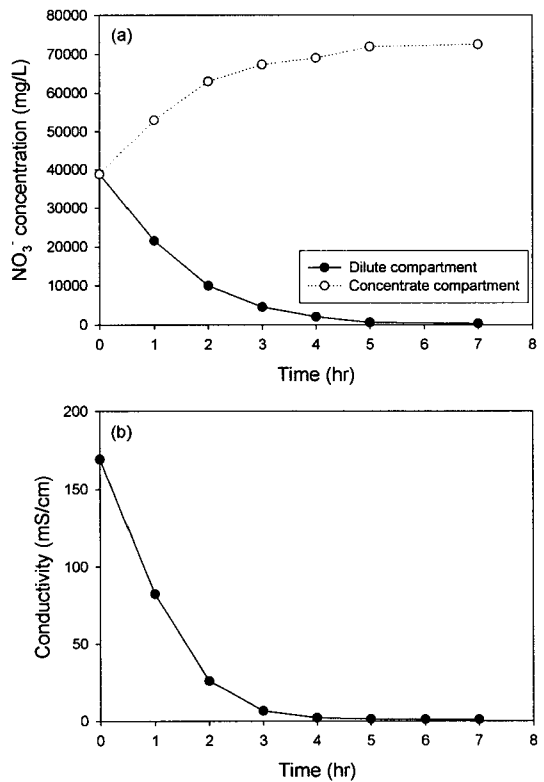


Fig. 5. Change in (a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration and (b) conductivity in wastewater Sample B during electro-dialysis using CMX and AMX membranes at constant 15 voltage.

이 질산성 질소의 초기 농도가 약 38,795 mg/L에서 7시간 운전 후 약 298 mg/L까지 감소하였으며, 질산성 질소 제거효율은 약 99.2%로 나타났다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 전기전도도 또한 초기 169 mS/cm에서 7시간 운전 후 0.91 mS/cm로 감소하였다. 이는 10 V의 정전압으로 운전한 결과(Fig. 3)와 비교했을 때 처리효율은 동일하나, 처리시간이 2배 정도 단축되었다. 민과 김<sup>12)</sup>은 본 실험에서 사용된 것과 유사한 CMX와 AMX로 구성된 stack을 이용하여 전압을 5~30 V의 범위에서 일정하게 인가하여 초기 농도 16 mg/L의 NO<sub>3</sub>-N 제거율을 평가한 결과, 10 V에서도 질산성 질소 제거율은 높았으나, 20 V에 비해 운전시간이 긴 것으로 나타났다. 본 연구 결과에서도 민과 김<sup>12)</sup>의 연구결과와 같이 15 V의 경우가 10 V의 경우보다 처리시간이 단축된 것으로 나타났으나 처리효율이 감소하지는 않았다.

### 3.2. 이온교환 실험

#### 3.2.1. 조제폐수와 실패수를 이용한 등온흡착 실험

이온교환수지를 이용한 질산성 질소의 제거를 위해 등온흡착실험을 실시하였다. 시간에 따른 이온교환수지의 흡착량 시점을 평가하기 위해 흡착속도 실험을 수행하였다. 실험 결과 2시간 이내에 흡착평형에 도달하는 것으로 나타났다. 따라서 이후의 모든 흡착등온실험은 2시간 동안 교반하여 실험을 수행하였다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 약 131~10,417 mg/L인 조제폐수에 대한 질산성 질소의 등온흡착 결과를 Freundlich와 Langmuir 모델로 곡선맞춤(curve-fitting)한 결과를 Fig. 6에 나타냈으며, 모델 변수들은 Table 5에 나타났다. 등온흡착 실험 결과 질산성 질소의 최대 흡착량(Q<sup>0</sup>)은 64.7 mg/g로 나타났으며, 곡선 맞춤 결과, Langmuir 모델(R<sup>2</sup>=0.998)이 Freundlich 모델(R<sup>2</sup>=0.994)보다 더 적합한 것으로 나타났다.

실패수를 등온흡착 실험한 결과를 Fig. 7~8에 나타내었으며, 흡착모델의 곡선맞춤 결과는 Table 2에 나타내었다. Sample A에 대한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 Langmuir 모델 최대 흡착량(Q<sup>0</sup>)은 492 mg/g으로, Sample B의 최대 흡착량은 111 mg/g으로 나타났으며, Sample A에 대한 최대 흡착량이 Sample B 보다 4배 정도 높게 나타났다. 곡선 맞춤 결과, Freundlich와 Langmuir

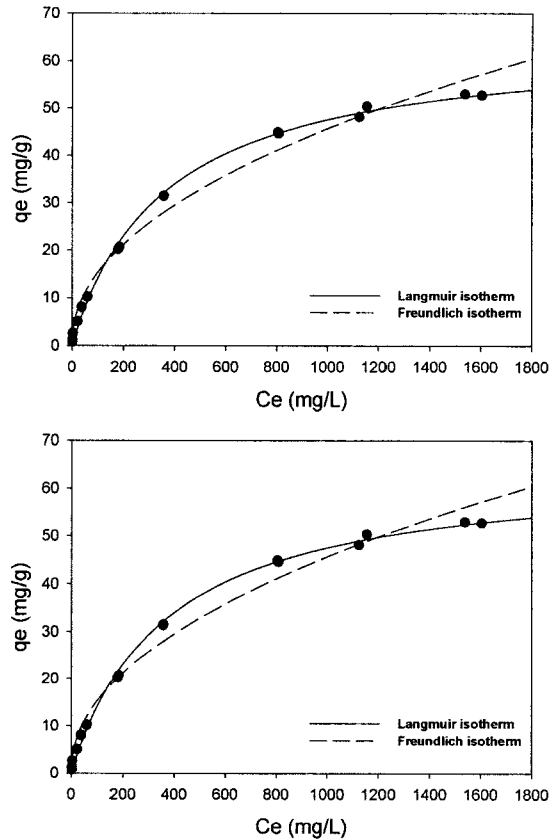


Fig. 6. Sorption of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in synthetic wastewater onto Monoplus M500 ion exchange resin.

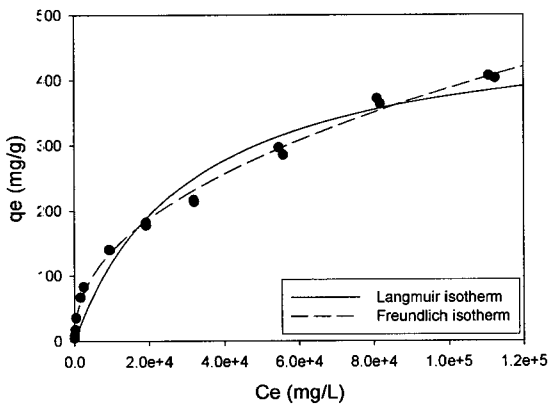
모델 둘 다 높은 R<sup>2</sup> 값을 나타내었다. 그러나, Sample A의 경우 Freundlich 모델(R<sup>2</sup>=0.998)이 Langmuir 모델(R<sup>2</sup>=0.984)보다 더 적합한 것으로 나타났으며, Sample B의 경우에도 Freundlich 모델(R<sup>2</sup>=0.996)이 Langmuir 모델(R<sup>2</sup>=0.985)보다 더 적합한 것으로 나타났다. 이는 고농도의 피흡착제와 높은 이온농도로 인하여 단일층(monolayer)만이 아닌 일부 다중층(multilayer) 형태의 흡착이 진행되었기 때문으로 사료된다. 따라서 상이한 물리/화학적 특성을 가지는 불균일 흡착표면에 대한 흡착을 표현하기에는 Freundlich 모델이 더 적합한 것으로 판단된다<sup>14)</sup>.

#### 3.2.2. 재생 평가

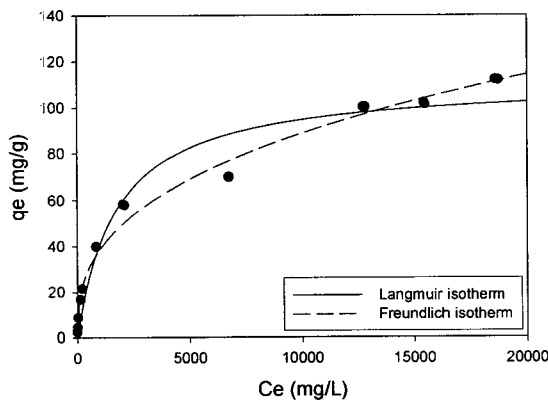
산세폐수 Sample A(파이로마 전단 산세폐수)와 Sample B(파이로마 후단 산세폐수)를 대상으로 흡착 실험 후 이온교환수지의 재생능 평가 결과를

**Table 2.** The model parameters for sorption of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> onto ion exchange resin

	Langmuir model			
	Q <sup>o</sup> (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>	SSE
Synthetic wastewater	64.714±1.297	0.0028±0.0002	0.9984	1.1757
Sample A	492.13±35.120	0.00032±0.000006	0.9836	27.143
Sample B	11.38±4.824	0.0006±0.0001	0.9847	8.1818
	Freundlich model			
	K <sub>F</sub> [(mg/g)/(mg/L) <sup>N</sup> ]	N (-)	R <sup>2</sup>	SSE
Synthetic wastewater	1.7023±0.2457	0.4762±0.0211	0.9936	2.3791
Sample A	2.1573±0.2469	0.4508±0.0104	0.9983	8.8188
Sample B	3.0774±0.4042	0.3650±0.0142	0.9959	4.2304

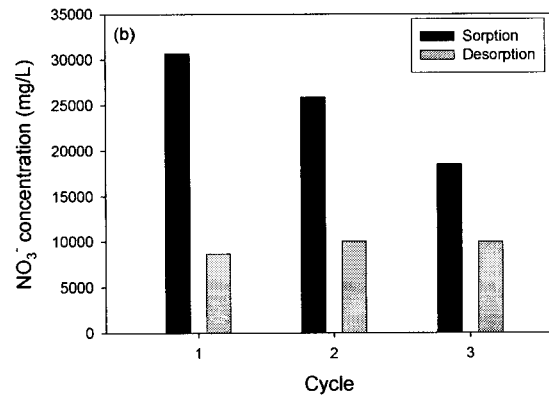
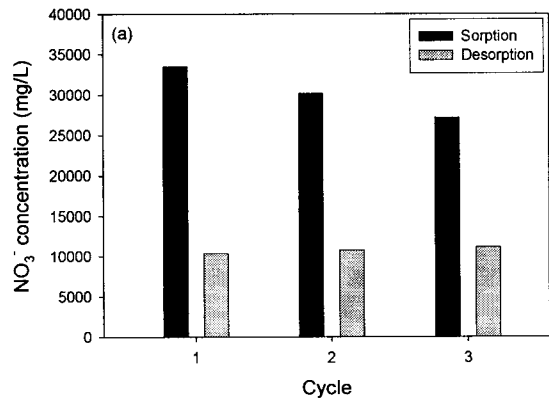


**Fig. 7.** Sorption of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in wastewater Sample A onto Monoplus M500 ion exchange resin.



**Fig. 8.** Sorption of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in wastewater Sample B onto Monoplus M500 ion exchange resin.

Fig. 9에 나타내었다. 질산성 질소가 흡착된 이온교환수지를 5% NaCl 용액을 이용하여 탈착 실험을 수행하였으며, 재흡착 실험은 탈착된 이온교환수지를



**Fig. 9.** Repetitive sorption of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> onto recycled ion exchange resin using 5% NaCl. (a) wastewater Sample A and (b) wastewater Sample B.

증류수로 수회 세척후 산세폐수를 이용하여 재흡착 실험을 수행하였다. 재생능 평가는 Sample A의 경우 3회의 흡착과정에서 원수의 초기농도 대비 질산성 질소의 제거율이 27%, 24%, 22%로 점차 감소하였다. Sample B의 경우도 3회의 흡착과정에서 원수



의 초기농도 대비 질산성 질소의 제거율이 70%, 58%, 42%로 점차 감소하였다. 5% NaCl을 사용하여 이온교환수지 내에 흡착된 질산성 질소를 탈착한 결과, Sample A와 B의 흡착에 사용된 이온교환 수지는 흡착된 질산성 질소의 농도와 상관없이 일정 농도의 질산성 질소가 이온교환 수지 내에 존재하였다. 탈착 후에도 이온교환수지 내에서 완전히 탈착되지 않고 일정량의 질산성 질소로 인해 반복 흡착 수행 시 이온교환수지의 질산성 질소에 대한 제거율이 점차 감소하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 P사의 파이로마 공정 전·후단의 스테인레스 산세폐수를 대상으로 고농도의 질산성 질소를 전기투석과 이온교환을 통해 농축·제거 효율을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 약 6,400 mg/L의 질산성 질소 제조폐수를 대상으로 10 V의 일정한 전압으로 실험을 수행한 결과, 10시간 실험후 회석조에서는 질산성 질소가 약 94%가 제거 되었으며, 농축조에서는 약 99% 이상 농축되었다. 스테인레스 폐산 Sample A를 동일한 방법으로 실험을 수행한 결과, 17시간 실험후 질산성 질소가 거의 제거되지 않았다. 이는 스테인레스 폐산 Sample A에 포함되어 있는 금속성 이온물질이 표면에 음전하를 띠고 있는 양이온 교환막에 침착한 것으로 사료된다. 일가이온에 선택성을 갖는 일가이온막(ACS와 CIMS)과 선택성이 없는 다가이온막(CMX와 AMX)을 10 V의 일정한 전압으로 Sample B를 대상으로 실험을 수행한 결과, 질산성 질소의 제거율과 처리시간이 유사하게 나타났다. 이는 시료 내 질산과 불산의 농도가 매우 높아 그 성능 차이가 확연히 크지 않다고 사료된다. 전압의 변화에 따른 Sample B를 대상으로 실험을 수행한 결과, 15 V의 정전압으로 운전시 10 V로 운전했을때와 비교하여 질산성 질소의 제거율은 98% 이상으로 거의 유사하였으나, 처리시간이 2배정도 단축되었다.

2) 질산성 질소 제조폐수를 131~10,417 mg/L로 하여 5g의 Monoplus M500 수지가 들어있는 vial에 제조폐수 30 mL를 채운 다음 2시간 동안 이온교환시킨 결과, 최대 흡착량( $Q^0$ )은 64.7 mg/g로 나타났

다. 동일한 실험 방법으로 산세폐수 Sample A( $\text{NO}_3^- = 768 \sim 170,878 \text{ mg/L}$ )와 Sample B( $\text{NO}_3^- = 389 \sim 37,400 \text{ mg/L}$ )로 하여 이온교환시킨 결과, Sample A의  $\text{NO}_3^-$ 에 대한 Langmuir 모델의 최대 흡착량( $Q^0$ )은 492 mg/g이고, Sample B의 최대 흡착량은 111 mg/g으로 나타났다. 이온교환수지의 재생을 위한 반복 흡·탈착 실험 수행 결과 이온교환수지 내 탈착되지 않고 남아있는 질산성 질소로 인해 재흡착 시 질산성 질소에 대한 제거율이 감소하는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 POSCO 철강연구과제(과제번호: 20077523)와 2009년도 2단계 두뇌한국(BK21) 사업에 의하여 지원되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Lee E. G., Moon S. H., Chang Y. K., Yoo I. K., Chang H. N., 1998, Lactic acid recovery using two-stage electro dialysis and its modelling, *J. Membr. Sci.*, 145, 53-66.
- 2) Gain E., Laborie S., Viers P., Rakib M., Hartmann D., Durand G., 2002, Ammonium nitrate wastewaters treatment by an electromembrane process, *Desalination*, 149, 337-342.
- 3) Schmidt B., Wolters R., Kaplin J., Schneiker T., Lobo-Recio M. A., López F., López-Delgado A., Alguacil F. J., 2007, Rinse water regeneration in stainless steel pickling, *Desalination*, 211, 64-71.
- 4) Yeon K. H., Moon S. H., 1999, Removal of Nitrate from Drinking Water by Electrodialysis or Electrodeionization, *J. KSEE.*, 21, 87-99.
- 5) Strathmann H., 2004, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Elsevier, 305-307.
- 6) Sim J. H., Seo H. J., Seo J. H., Kim D. H., 2006, Comparative Study on Recovery of Nickel by Ion Exchange and Electrodialysis, *J. KSEE.*, 28, 640-647.
- 7) Marañón E., Suárez F., Alonso F., Fernández Y., Sastre H., 1999, Preliminary study of iron removal from hydrochloric pickling liquor by ion exchange, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2782-2786.
- 8) Lee Y. J., Min J. H., Kim J. H., Kim H. S., 2006, Comparison on the Removal Characteristics of Nitrate by Ion Exchange and Nanofiltration Membrane, *Abstracts of Proceedings of the KSWW & KSWQ.*
- 9) Clifford D. A., 1990, Ion exchange and inorganic adsorption, In: *Water Quality and Treatment*, 5th ed.

- AWWA, McGraw-Hill. Inc., 1248pp.
- 10) <http://www.lewatit.co.kr/product01.htm>
  - 11) Kim E. S., 2007, Desalination and fouling characterization in Electrodialysis with pulsed electric fields for wastewater reclamation, Master. Dissertation, Dept of Environmental Engineering Kyungpook national University, Deagu.
  - 12) Min J. H., Kim H. S., 2008, The removal of Nitrate-nitrogen from ground water by electrodialysis, J. KSWW., 22, 307-314.
  - 13) Kim J. O., Jung J. T., Chung J., 2007, Treatment performance of metal membrane microfiltration and electrodialysis integrated system for wastewater reclamation. Desalination, 202, 343-350.
  - 14) Gregory T., Chelsey L. K., Shimizu K. D., 2005, A critical examination of the use of the Freundlich isotherm in characterizing molecularly imprinted polymers (MIPS). Anal. Chim. Acta, 528, 107-113.