

산 처리를 통한 아연의 산화 환원 반응을 이용한 질산성 질소 제거에 관한 연구

이수정 · 김종화 · 송주영[†]

창원대학교 화학시스템공학과
(2017년 4월 20일 접수: 2017년 5월 24일 수정: 2017년 6월 15일 채택)

A Study on the Removal of Nitrate Nitrogen by Redox Reaction of Zinc in Acidic Atmosphere

Soo Jeong Lee · Jong Hwa Kim · Ju Yeong Song[†]

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 51140, Korea
(Received April 20, 2017; Revised May 24, 2017; Accepted June 15, 2017)*

요약 : 본 연구는 강산 분위기에서 아연의 산화 환원 반응을 통한 폐수 중 질산성 질소 제거에 관한 연구이다. 폐수에 황산(H_2SO_4)을 첨가하여 강산 분위기를 조성한 다음, 아연과 설파믹산을 넣어주게 되면 금속 아연이 산화되고, 이온화된 질산성 질소가 환원 처리되어 제거되는 연구이다. 산화 반응은 강산 분위기일수록 반응이 잘 일어나기 때문에 pH 2.0~4.0 범위 중 pH 2.0에서 제거효율이 높았다. 설파믹산을 첨가함으로써 질산 이온을 최종 질소가스로 환원시켜 제거하는 것이 설파믹산이 존재하지 않을 때보다 H^+ 이온 소모량이 적기 때문에 설파믹산을 투입하는 것이 유리하였다. 같은 아연 양에 따라 설파믹산을 넣지 않은 것은 질산성 질소가 46.0% 제거되는 반면, 설파믹산을 넣게 되면 질산성 질소가 93.0% 제거된다. 본 실험에서 아연은 입자가 분말 형태로 제조되어 반응성이 다른 일반 아연 금속보다 크기 때문에 반응 후 1분 만에 제거 효율이 약 80.0% 로 매우 높게 나타났다.

주제어 : 질산성 질소, 암모니아성 질소, 산화 환원 반응, 아연, 설파믹산

Abstract : This is a study on the removal of nitrate nitrogen from wastewater by oxidation and reduction reaction of zinc in an acidic atmosphere. The optimum removal rate of nitrate nitrogen and the optimum pH were studied by controlling the amount of zinc and sulfamic acid. The oxidation efficiency was higher at pH 2.0 in the range of pH 2.0 ~ 4.0 because the reaction occurred more strongly in strong acidic atmosphere. It is advantageous to reduce the nitrate ion to the final nitrogen gas by adding the sulfamic acid to the sulfurous acid because it consumes less H^+ ion than when the sulfamic acid is not present. According to the same amount of zinc, nitrate nitrogen was removed by 46.0% while sulfamic acid was not added, whereas nitrite nitrogen was

[†]Corresponding author
(E-mail: jusong@changwon.ac.kr)

removed by 93.0% by adding sulfamic acid. In addition, In this experiment, zinc was prepared in powder form and its reactivity was larger than that of other common zinc metal, so the removal efficiency was very high, about 80.0%, within one minute after the reaction.

Keywords : Nitrate nitrogen, Ammonia, Oxidation and reduction reaction, Zinc, Sulfamic acid

1. 서론

산업화와 인구증가로 수중 질소 오염물질들의 배출량이 나날이 증가한다. 이는 가축의 분뇨와 농업용 비료 및 철강폐수, 도금폐수, 화약폐수 그리고 금속가공 폐수 등과 같은 대부분의 산업폐수에 질소를 함유하고 있다[1]. 이와 같은 고농도 질소를 함유한 폐수처리에 있어서는 자연생태계의 자기 정화능력을 초과하여 하천에 다량 유입되고 있으며, 이로 인한 수계의 부영영화, 수중의 용존산소결핍, 연안 해수의 적조현상 및 암모니아의 어류 독소 등의 수중 생태계를 파괴하는 여러 가지 환경문제를 야기한다. [2]. 정부는 이에 대한 대책으로 수중 질소 오염 배출원을 제어하고자 하였으며, 1996년 1월 1일부터 방류수 수질기준(수질 환경 보전법 제8조 및 동법 시행 규칙 제8조)에 질소를 추가하여 수질 1~4종 사업장에 대하여 질소와 인 배출 허용기준(청정지역: TN 3 mg/L, TP 4 mg/L, 기타지역: TN 60 mg/L, TP 8 mg/L) 규제를 시행하였으며, 2003년 1월 1일부터는 전국의 수질 1~5종 전 배출업소로 규제대상을 확대 시행하고 있다. 수중 질소 오염물은 암모니아성 질소, 아질산성 질소 및 질산성 질소의 상태로 존재한다. 그 중 질산성 질소는 화학적으로 안정되어 있어 여과 같은 재래식 수처리 기술들을 사용해서 제거하는 것이 어렵다 [3]. 질산성 질소를 제거하기 위한 연구가 국내에 활발히 이루어지고 있고, 현재 제거하는 기술로는 이온교환법, 생물학적 탈질법, 역삼투법, 전기투석법, 화학적 탈질법, 촉매 탈질법 등이 알려져 있으며 이와 관련된 연구 결과가 다수 보고되고 있다[4]. 그러나 이를 처리 효율과 경제성이 뛰어난 현실적인 물리·화학적 질소 제거 기술이 개발되지 못하고 있으며 이에 대한 개발이 시급하다.

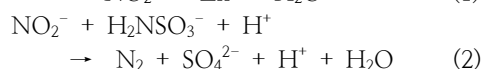
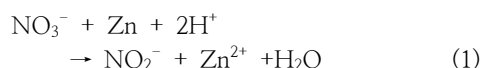
따라서 본 연구에서는 질산성 질소가 포함된 폐수 처리를 위해 금속 아연 분말과 설파믹산의 제어에 따른 물리화학적 질산성 질소의 효율적인 처리에 목적을 두었다. 그리고 처리 속도에 따라

칼럼을 통해 연속식 장치를 설계하여 경제적인 측면이나 기술적인 측면에서 활용이 가능한지 여부에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험 이론

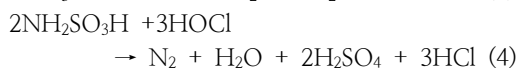
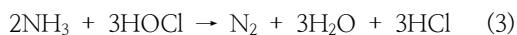
2.1. 산화 환원 반응

본 연구에 적용된 산화 환원 반응은 산성조건에서 질산성 질소를 상온 상압에서 아연 분말을 사용하여 환원 탈질 시킬 때 질산성 질소는 다단계 반응 경로를 거쳐 암모니아성 질소로 환원된다. 수화된 수소이온의 환원력보다 표준 환원 전위(Oxidation-Reduction potentials)가 큰 금속들은 산성 조건에서 질산성 질소를 아질산성 질소로 환원시키고, 반응이 계속 진행되면 결국에는 암모니아성 질소로 환원된다. 그러나 설파믹산을 같이 첨가하면 아질산과 반응하여 질소가스로 환원시키는 것으로 알려졌다[6,7]. 용액 내 질산성 질소의 산화 환원 반응은 다음과 같다[6].



2.2. 파괴점 염소 처리법

파괴점(Breakpoint) 이상으로 염소를 주입하여 암모니아 질소를 제거하는 방법이다[7]. 질산이온의 탈질 반응에서 부반응으로도 생성되는 암모니아성 질소 및 미반응 설파믹산 제거를 위하여 후속 공정으로 차아염소산(HClO)을 넣어 제거할 수 있다. 이 때, 화학 반응식은 다음과 같다.



3. 실험 장치 및 방법

3.1. 질산성 질소 합성폐수 조제

실험에 사용된 합성폐수는 일반적인 산업폐수의 질산성 질소를 주 제거 대상으로 정하였으며 다른 고농도의 유기성 물질과 난분해성 물질을 포함하여 제조하였다. KNO_3 (99.0%, Daejung, 1급, Korea)를 사용하여 NO_3^- 40.0 mg/L, KH_2PO_4 (99.0%, Daejung, 1급, Korea)를 사용하여 P O_4^{2-} 10.0 mg/L, Dextrose Anhydrous(98.0%, Daejung, 1급, Korea)를 사용하여 COD 농도를 200.0 mg/L 으로 조제하여 실험을 진행하였다. 그리고 산성 분위기 조성을 위하여 H_2SO_4 (95.0%, Daejung, 1급, Korea)를 사용하여 pH를 조절하였다. 또한 질산성 질소의 탈질 반응에 중요한 Zinc powder(99.0%, Daejung, 1급, Korea)와 Sulfamic acid(HOSO_2NH_2 , 99.0%, Duksan pure chemicals Co., 특급, Korea)의 투입량은 원수의 질산이온 당량에 비례하여 결정하였다. 후속 공정인 파괴점 염소 처리법에 사용되어지는 차아염소산(HClO)는 NaClO (Yuhan Chlorex, Korea)를 폐수의 5.0%, HCl (35.0%, Daejung, 1급, Korea)를 NaOCl 양의 6.0% 첨가하여 제조하였다. 모든 실험은 3회의 실험값을 평균하여 결과값을 제시하였다.

3.2. 실험 장치

실험 장치는 Fig. 1과 같이 회분식으로 실험하였다. 질산성 질소 40.0 mg/L 인 합성폐수 2 L에 황산을 적량 첨가하여 pH 2.0로 조절 후 교반기(MTOPS, BL610D, Korea)를 사용하여 300 rpm으로 교반 시켜준다. 교반을 유지한 상태에서 금속 아연분말을 336.0 mg/L, 설파믹산을 443.0 mg/L 첨가해준 다음 시간에 따라 원액과 반응 1시간 후의 상등액을 100.0 mL 채취하였다. 채취한 시료들의 pH를 측정하고, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ 농도를 측정하여 질산성 질소의 환원 경향을 보고자 하였다.

3.3. 분석 방법

질산성 질소의 분석은 수질오염공정시험기준에 따라 비색계(Merck, NOVA 30A, Germany)를 통하여 NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ 농도를 분석하였다. 또한 비색계(HANNA instruments, HI 83208, US)를 통하여 아연농도를 분석하였다. 수소이온 농도는 pH meter(EUTECH instruments, pH 600

0, Singapore)로 측정하였다.

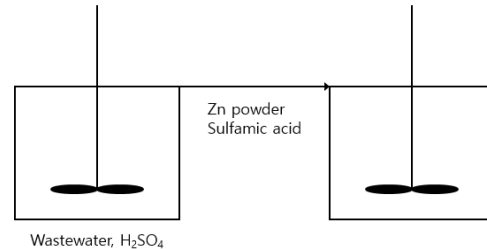


Fig. 1. Redox reactor system.

3.4. 아연 양에 따른 질산성 질소 제거 실험

아연의 투입량은 원수의 질산 이온 당량에 비례하여 넣었는데 질산 이온 농도가 40.0 mg/L 일 때 질소 이온 당량의 180.0 %인 아연 분말 투입량은 336.0 mg/L이다. 아연 분말의 양이 전체 반응에 미치는 영향을 실험하기 위하여 180.0 %의 배수만큼 늘려서 pH 2.0 강산 분위기에서 질산성 농도 40.0 mg/L인 2 L의 용액을 1시간 처리하여 실험을 행하였다. 처리액을 산화 환원 반응에 의한 질산성 질소의 제거 효율을 비교하였다.

3.5. 설파믹산 양에 따른 질산성 질소 제거 실험

설파믹산의 투입량도 원수의 질산 이온 당량에 비례하여 넣었는데 질산 이온 농도가 40.0 mg/L 일 때 질소 이온 당량의 160.0 %인 설파믹산 투입량은 443.0 mg/L이다. 아연의 양은 일정한 조건에서 설파믹산의 양에 따라 환원된 암모니아성 농도 변화를 실험하기 위하여 160.0 %의 배수만큼 늘려서 pH 2.0 강산 분위기에서 질산성 농도 40.0 mg/L인 2 L의 용액을 1시간 처리하여 실험을 행하였다. 처리액을 산화 환원 반응에 의한 질산성 질소의 제거 효율을 비교하였다.

3.6. 초기 pH에 따른 질산성 질소 제거 실험

수용액의 H^+ 이온 농도가 질산이온의 환원에 관여하기 때문에 질산 이온 환원 속도에 미치는 영향을 실험하기 위하여 초기 pH를 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0로 조정하였고, 질산성 농도 40.0 mg/L인 2 L의 용액을 아연 분말 1340.0mg/L, 설파믹산 1780.0 mg/L 씩 일정한 양을 1시간 처리하여 실험을 행하였다. 처리액을 산화 환원 반응에 의한 질산성 질소의 제거 효율을 비교하였다.

3.7. 차아염소산 처리에 따른 질산성 질소 제거 실험

질산성 질소 환원 반응에서 부반응으로 생성된 암모니아성 질소를 줄이기 위하여 아연 분말과 같이 설파믹산을 투여하여도 암모니아성 질소를 완전히 제거할 수 없어 질산성 질소 40.0 mg/L 인 합성폐수 2 L에 황산을 넣어 pH 2.0로 조절 후 아연 분말과 설파믹산으로 1시간 반응하여 여과시킨 여과액에 후속 공정으로 NaOCl과 HCl를 넣어 차아염소산을 발생시켜 반응시킨 용액에 투입하여 총 질소 저감에 미치는 영향을 실험하고자 하였다.

3.8. 아연과 설파믹산 양에 따른 질산성 질소 제거 실험

앞서 실험에서는 pH 2.0인 합성 폐수 2 L에 아연 분말과 설파믹산의 양을 조절하여 한꺼번에 그 양을 넣었다. 하지만, 아연 분말과 설파믹산의 양을 한꺼번에 넣지 않고 아연 분말 1340.0 mg/L, 설파믹산 1780.0 mg/L을 1시간마다 일정한 양을 4번에 나눠서 투입하였을 때 제거 효율의 변화를 실험하고자 하였다. 최종적으로 4시간 반응하면 아연 분말의 양은 1340.0 mg/L, 설파믹산의 양은 1780.0 mg/L이 된다. 1시간마다 처리액을 측정하여 산화 환원 반응에 의한 질산성 질소의 제거 효율을 비교해보고자 하였다.

3.9. 반응 시간에 따른 질산성 질소 제거 실험

pH 2 강산 분위기에서 질산성 농도 40.0 mg/L인 2 L의 용액에 아연분말과 설파믹산을 넣게 되면 제거 되는 반응속도를 측정하고자 반응 시간을 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min 처리하여 실험을 행하였다. 처리액을 산화 환원 반응에 의한 질산성 질소의 제거 효율을 비교해보고자 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 아연 양에 따른 질산성 질소 제거 실험 결과

아연 분말의 양이 전체 반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 질산성 농도 40.0 mg/L의 폐수 pH 2.0 강산 분위기에서 아연의 투입량을 조절한 결과 아연의 양이 많을수록 질산성 질소의 제거 효율이 높았으며 그 중 아연의 양이 1340.0 mg/

L일 때 NO_3^- 의 농도 변화가 40.0 mg/L에서 3.4 mg/L으로 제거율이 91.5 %로 가장 컸다. 그리고 질소의 환원 과정에서 질산성 질소가 감소하면서 암모니아성 질소가 증가하여야 되는데 Fig. 2에서 보듯이 설파믹산을 같이 넣어줌으로써 아연 양에 상관없이 암모니아성 질소는 5.0 mg/L에서 더 이상 증가하지 않았다. 또한, 전체적인 총 질소의 농도를 비교해보면 점차 감소하는 경향을 보였다. 이는 질산성 질소가 환원되면서 암모니아성 질소로 전부 환원되지 않고 일부는 질소(N_2)로 환원되는 것으로 사료된다. 아울러 산화 환원 반응의 결과로 생성된 아연 이온의 처리는 선행연구에서 우수한 결과를 도출하였다[21].

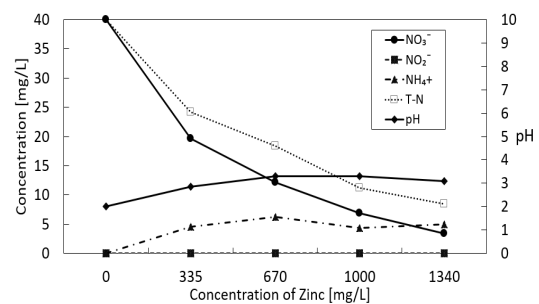


Fig. 2. Concentration change of nitrogen ions according to the amount of zinc powder.

4.2. 설파믹산 양에 따른 질산성 질소 제거 실험 결과

질산성 질소의 제거 효율이 가장 좋았던 아연의 양은 동일한 1340.0 mg/L 조건에서 설파믹산의 양에 따라 환원된 암모니아성 농도 변화를 확인하기 위해 질산성 농도 40.0 mg/L의 폐수 pH 2.0 강산 분위기에서 설파믹산 투입량을 조절한 결과 Fig. 3에서 보듯이 설파믹산의 양이 1780.0 mg/L일 때 NO_3^- 의 농도 변화가 40.0 mg/L에서 3.0 mg/L으로 제거율이 92.5 %로 가장 컸다. 그리고 설파믹산을 넣지 않으면 총 질소로 보면 조금 줄어든 경향이 있지만 같은 아연 양에도 불구하고 NO_3^- 의 제거율이 46.0%이며, NO_2^- 의 농도가 11.2 mg/L까지 증가하였다. 설파믹산을 첨가함으로써 총 질소의 양이 확연히 줄어든 것으로 보아 NO_3^- 가 제거되면서 NO_2^- 가 NH_4^+ 으로 환원되는 과정과 일부는 질소(N_2)로 환원되는 것으로 사료된다.

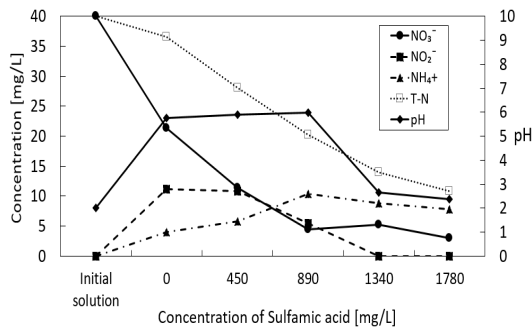


Fig. 3. Concentration change of nitrogen ions according to the amount of sulfamic acid.

4.3. 아연과 설파믹산 양에 따른 질산성 질소 제거 실험 결과

pH 2.0인 합성 폐수 2 L에 아연 분말의 양 1340.0 mg/L, 설파믹산의 양 1780.0 mg/L를 1시간마다 일정한 양을 4번에 나눠서 투입한 결과 Fig.4.에서 보듯이 4시간 후 NO₃⁻의 농도가 40.0 mg/L에서 2.8 mg/L로 제거율이 93.0 %였다. 같은 양을 한꺼번에 넣었을 때와 NO₃⁻ 제거율은 거의 동일하였지만, 반응 후 pH는 한꺼번에 넣었을 때는 변화가 거의 없었지만 일정한 양을 4번에 나눠서 넣었을 때는 Fig. 4 에서 보듯이 반응 후 pH의 변화는 pH 2.0에서 pH 5.9로 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 연속식 장치를 설계하여 처리하게 되면 질산성 질소의 높은 제거 효율과 같이 처리액의 pH가 중성에 가까워서 배출시 규제를 줄일 수 있어 경제적인 측면이나 환경적인 측면에서 활용이 가능할 것으로 사료된다.

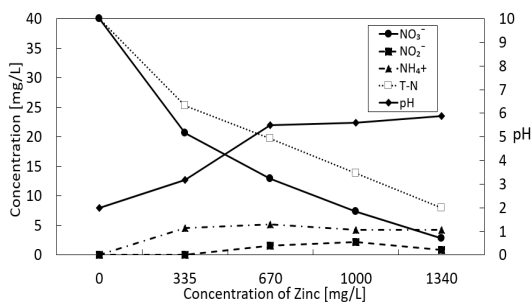


Fig. 4. Concentration change of nitrogen ions and pH change according to the amount of zinc and sulfamic acid.

4.3. 초기 pH에 따른 질산성 질소 제거 실험 결과

강산 분위기일 때 아연 분말과 함께 질산 이온의 환원에 관여하기 때문에 아연 분말 과 설파믹산 투여량을 고정시킨 후 초기 pH를 2.0~4.0 범위에서 질산 이온 제거 효율을 비교해본 결과 Fig. 5에서 보듯이 초기 pH가 2일 때 NO₃⁻가 40.0 mg/L에서 2.8 mg/L으로 제거율이 93.0 %로 가장 컸다. pH 2.5과 pH 3.0에서 NO₃⁻의 농도 변화는 미미하였지만, pH 3.5부터 NO₃⁻의 농도가 다시 증가하는 경향을 보이며, pH 4.0에서는 7.3 mg/L으로 점차 증가하였으며 오히려 제거율도 81.7 %로 낮아졌다. 강산 분위기일수록 산화반응이 잘 일어나 pH 2.0일 때 제거 효율이 높았지만 H⁺ 이온이 과량으로 공급되어 아연 분말과 수소 가스 발생에 사용되어질 수도 있어 최적의 pH로써 고려해볼 필요성이 있다고 사료된다.

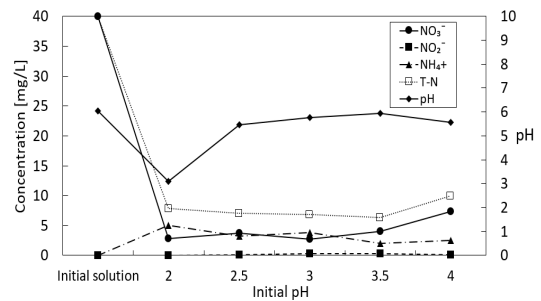


Fig. 5. Concentration change of nitrogen ions according to initial pH.

4.4. 차아염소산 처리에 따른 질산성 질소 제거 실험 결과

질산성 질소 환원 반응에서 생성된 암모니아성 질소를 줄이기 위하여 아연 분말과 같이 설파믹산을 투여하지만 암모니아성 질소를 완전히 제거할 수 없어 후속 공정으로 차아염소산을 투입한 결과 Fig. 6, 7, 8, 9에서 보듯이 암모니아성 질소는 거의 100.0 % 제거되지만, 반대로 NO₃⁻가 증가하는 경향을 보였다. 대체적으로 총 질소 저감에는 효과가 있는 것으로 보였지만, 아연 분말을 많이 넣은 경우는 Fig. 8에서 보듯이 오히려 증가하였다. 차아염소산 처리는 암모니아성 질소를 제거하는 방법으로는 효과적이나 질산성 질소 제거에는 효과가 미미한 것으로 나타났다.

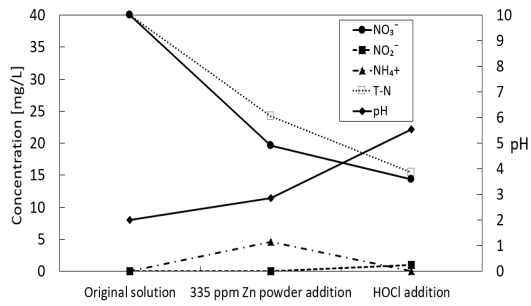


Fig. 6. Concentraion change of nitrogen ions according to hypochlorous acid treatment at zinc 335 ppm.

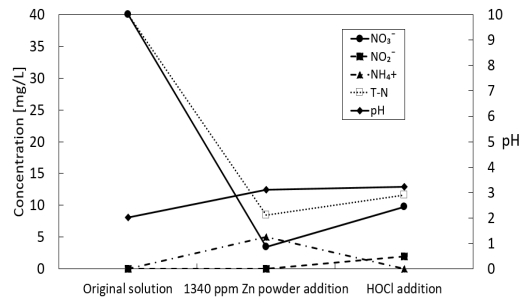


Fig. 9. Concentraion change of nitrogen ions according to hypochlorous acid treatment at zinc 1340 ppm.

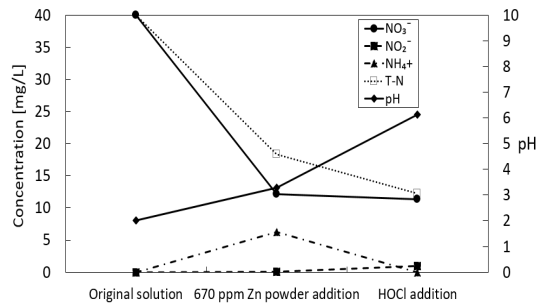


Fig. 7. Concentraion change of nitrogen ions according to hypochlorous acid treatment at zinc 670 ppm.

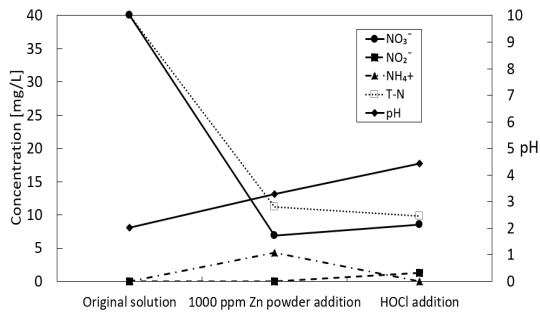


Fig. 8. Concentraion change of nitrogen ions according to hypochlorous acid treatment at zinc 1000 ppm.

4.5. 반응 시간에 따른 질산성 질소 제거 실험 결과

질산성 질소의 농도가 40.0 mg/L인 원액에서 강산 분위기의 pH 2.0로 아연 분말 1340.0 mg/L과 설파믹산 1780.0 mg/L를 넣었을 때 반응시간을 5분 이내로 처리한 결과 NO₃⁻ 농도 변화는 Fig. 10 에서 보듯이 1분 만에 40.0 mg/L에서 8.3 mg/L으로 제거율이 80.0 %로 동일한 양을 1시간 처리한 제거율 93.0 % 비하여 이미 전체 반응의 86.0 % 가 1분 만에 질산성 질소의 농도가 제거되었고, 이후 5분 동안은 변화가 미미하였다. 이는 아연 분말 형태가 파우더 형태로 제조되어 반응성이 다른 일반 아연 금속보다 크기 때문에 반응시간 1분 이내에 반응평형에 도달하는 것으로 나타났다. 따라서, 반응성이 매우 빠른 것으로 보았을 때 칼럼을 통해 연속식 장치를 설계하여 경제적인 측면이나 기술적인 측면에서 활용이 가능할 것으로 사료된다.

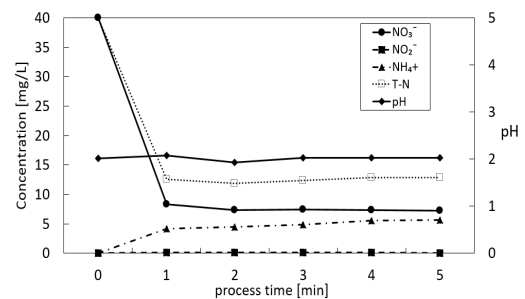


Fig. 10. Concentration change of nitrogen ions according to process time.

5. 결론

강산 분위기에서 금속 아연 분말과 설파믹산을 이용하여 산화 환원 반응을 통한 질산성 질소 제거하기 위한 여러 가지 변수를 비교해본 결과 아연 분말의 양은 1340.0 mg/L, 설파믹산의 양은 1780.0 mg/L 일 때 질산성 질소의 농도가 93.0 % 제거됨으로써 변화율이 가장 컸다. 그리고 질산성 질소의 환원 과정에서 제거된 질산성 질소의 양만큼 암모니아성 질소가 생성되어야 하는데 실제로 실험해본 결과 암모니아성 질소로 전부 환원되지 않고 일부는 질소(N_2)로 환원되었다. 이는 설파믹산을 넣어줌으로써 H^+ 이온 소모량이 적기 때문에 같은 아연 양에 따라 설파믹산을 넣지 않으면 질산성 질소가 46.0% 제거되는 반면, 설파믹산을 넣게 되면 질산성 질소가 93.0 % 제거된다. 초기 pH에 따른 질산성 질소 제거 효율을 비교해본 결과 pH 4.0일 때보다 pH 2.0일 때 제거율이 93.0 %으로 강산일수록 산화 반응이 잘 일어나 제거 효율이 높았다. 질산성 질소 환원 과정을 통해 생성된 암모니아성 질소를 제거하기 위하여 차아염소산 처리를 한 결과 암모니아성 질소는 거의 100.0 % 제거 되지만, 반대로 질산성 질소가 증가하는 경향을 보여 질산성 질소를 제거하는 방법으로는 효과가 미미하였다. 실험에서 사용한 아연 분말은 입자가 파우더 형태로 제조되어 반응성이 다른 일반 아연 금속보다 크기 때문에 반응 후 1분 만에 제거율이 80.0 %로 매우 높았다. 따라서, 반응성이 매우 빠르기 때문에 칼럼을 통해 연속식 장치를 설계하여 경제적인 측면이나 기술적인 측면에서 활용이 가능할 것이다. 이로써, 산 처리를 통하여 아연 분말과 설파믹산을 이용하여 산화 환원 반응 결과 폐수 속에 존재하는 질산성 질소를 제거하여 방류수 수질 기준을 만족한다는 결론을 도출할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2017-2018년도 창원대학교 자율연구과제 연구비지원으로 수행된 연구결과임.

References

1. S. M. Lee and W. H. Yoon, Characteristics

of nitrate nitrogen and phosphate removals by alumina cement, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, **12**(1), 35 (2012).

2. S. J. Kwon, A study on the Removal of Nitrate from a Groundwater by Electrolysis, *Younam University Master of Science Dissertation*, (2006).
3. B. U. Bae, Application of Ion Exchange Process for Removing Nitrate from Groundwater, *Journal of the Institute of Industrial Technology*, **11**(2), 149 (2000).
4. Anoop Kapoor and T. Viraraghavan, Nitrate Removal From Drinking Water - Review, *Journal of Environmental Engineering*, **123**(4), 371 (1997).
5. M. S. Kim, B. S. Kim, E. Y. Kim, S. K. Kim, and J. C. Lee, Recovery of Platinum group metals from the leach solution of spent automotive catalysts by cementation, *Journal of Korean Inst. of Resources Recycling*, **20**(4), 36 (2011).
6. K. W. Kim, E. H. Lee, I. K. Choi, J. H. Yoo, and H. S. Park, A study on electrochemical redox behavior of nitric acid by using a glassy carbon fiber column electrode system, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **38**(2), 149 (2000).
7. S. H. Kim, S. Y. Mun, and S. G. Park, Improvement of metal-plating waste treatment, *Environmental Research Institute*, **22**, 23 (1999).
8. S. I. Kim, A study on removal characteristic of ammonia nitrogen and behavior of nitrogen in synthetic wastewater using *Leclercia adecarboxylata*, *Seoul National University Master of Science Dissertation*, (2004).
9. H. H. Lee and C. G. Phae, Removal characteristic of ammonia nitrogen and behavior of nitrogen in synthetic wastewater using *leclercia adecarboxylata*, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **29**(4), 460 (2007).

10. Marcelo G, Rafael Marinho Soares, Renata Rodrigues de Moura, and Vinicius de Freitas Granjao, Sulfamic acid: An efficient acid catalyst for esterification of FFA, *M.G. Montes D'Oca et al.*, **97**, 884 (2012).
11. S. J. Park and S. H. Lee, A study on the biological treatment of acid pickling wastewater containing a high concentration of nitrate nitrogen, *Journal of Korean Society on Water Environment*, **31**(3), 253 (2015).
12. S. Y. Min, S. M. Lee, Y. G. Chae, Sanjeev Maken, T. H. Kwak, J. W. Park, and J. H. Jang, A study on the denitrification of high strength industrial wastewater with zinc scrap and sulfamic acid, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **37**, 958 (2005).
13. J. H. Jun, Nitrate removal using zero-valent iron and zeolite, Inje University Master of Science Dissertation, (2016).
14. Y. J. Lee, Nitrate removal by electrolysis method, Chonnam National University Master of Science Dissertation, (2010).
15. Y. K. Yun, Y. J. Park, S. H. Oh, W. S. Shin, S. J. Choi, and S. K. Ryu, Removal of nitrate-nitrogen in pickling acid wastewater from stainless steel industry using electro dialysis and ion exchange resin, *Journal of the Environmental Sciences*, **18**(6), 645 (2009).
16. K. Y. Kim, D. G. Kim, K. Y. Park, Y. J. Kim, and H. J. Kim, Electrochemical denitrification of nitrate on various current density, *Journal of Korean Society of Water&Wastewater*, **27**, 289 (2015).
17. C. C. Kim, Removal of ammonium and nitrate nitrogens from wastewater using zeolite, *Journal of the Korean Organic Recycling Association*, **24**(1), 59 (2016).
18. B. U. Bae, Application of ion exchange process for removing nitrate from groundwater, *Journal of the Institute of Industrial Technology*, **11**(2), 149 (2000).
19. D. Y. Shin, H. S. Moon, J. Y. Kim, and K. P. Nam, Microbial adaptation in a nitrate removal column reactor using sulfur-based autotrophic denitrification, *Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, **11**(2), 38 (2006).
20. Shiota, K, Matsunaga, H, and Miyake, A, Effects of amino acids on solid-state phase transition of ammonium nitrate, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **127**(1), 851 (2017).
21. S. J. Lee, J. H. Kim, and J. Y. Song, A study on the treatment of heavy metal in wastewater by redox reaction of Cu-Zn metal alloy and adsorption of Al-silicate. *J. of Korean Oil Chemistry Soc.*, **33**(3) 441, (2016).