

이온교환법에 의한 탈질소 공정개발의 기초연구(IV)

- 연속식 반응기에서의 속도론과 경제성 분석 -

이 민 규 · 주 창 식 · 채 용 곤 · 김 승 일^{*} · 이 동 환^{**} · 윤 태 경^{***}
부경대학교 화학공학부 · 대구보건대학 보건위생과 · 동의대학교 화학과 · 동의대학교 화학공학과
(1999년 9월 16일 접수)

Basic Study for Development of Denitrogenation Process by Ion Exchange(IV)

- A Kinetic Study in Continuous Column and an Economic Analysis -

Min-Gyu Lee, Chang-Sik Ju, Yong-Gon Chae^{*}, Sung-Il Kim^{**},
Dong-Hwan Lee^{***}, and Tae-Kyung Yoon^{***}

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

^{*}Dept. of Health Hygiene, Taegu Health College, Taegu 702-722, Korea

^{**}Dept. of Chemistry, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

^{***}Dept. of Chemical Engineering, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

(Manuscript received 16 September, 1999)

A kinetic study for nitrate removal by anion exchange resin was performed using continuous column reactors. Kinetic approach from the packed bed showed the reaction rate constant k_1 was 0.07~0.17 l/mg·hr and maximum exchange quantity q_0 was 27.75~31.81 mg/g. The results from the continuous column well agreed with that from the batch reactor. An economic analysis of the water treatment plant by anion exchange resin with a regenerating system was performed to design plant and process. Based on the treatment of 20 mg/l nitrate-contained wastewater of 10,000 gallons per day to 2 mg/l, total capital cost and total annual cost are estimated to be 836 million wons and 211 million wons, respectively.

Key words : nitrate removal, anion exchange, kinetic approach, maximum exchange quantity, economic analysis

1. 서 론

질산성 질소에 의한 지하수의 오염이 국내외적으로 큰 사회적 문제점으로 대두되고 있다. 현재 알려져 있는 대표적인 질산성 질소를 제거법으로는 이온교환법,¹⁾ 생물학적 처리법,²⁾ 역삼투압법,³⁾ 전기투석법 등⁴⁾이 있으나 상수층의 질산성 질소를 제거하는 방법으로는 이온교환법이 가장 현실적인 접근법이라고 평가되고 있다.

이온교환법은 음이온교환수지를 사용하여 물 속의 질산성 질소를 음이온 교환반응에 의해 제거하는 방법으로 질산성 질소의 제거 효율이 매우 좋으며, 공정의 재현성이 좋아 생산되는 물의 수질이 예상 가능하고, 장치의 자동화가 가능하며, 유지비가 적게 들고, 온도의 영향을 크게 받지 않아 계절에 관계없이 공정의 가동이 가능하며, 한번 장치를 설치하면 거의 반영구적으로 사용할 수 있다는 등의 장점을 가지고 있다.

본 연구진에서는 국내에서 제조한 Cl⁻형 음이온 수지를 사용하여 상수 중의 질산성 질소를 제거하는 공정개

발을 목표로 회분식 반응기에서의 반응속도론에 관한 연구를 전보에서 보고한 바 있다.^{5,6)}

본 연구에서는 이온교환수지를 사용하여 질산성 질소를 제거하는 이온교환장치의 설계에 필요한 연속식 반응기에서의 반응속도론적 해석을 행하고, 이 결과를 이용하여 가장적인 이온교환 시스템의 설계와 그 경제성 분석을 시도하였다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 재료 및 시약

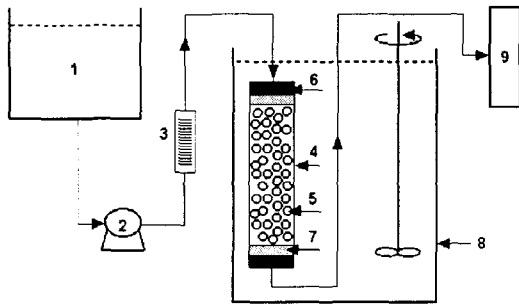
본 연구에서 사용한 이온교환수지는 국내 (주)삼양사에서 생산한 Cl⁻형의 음이온 교환수지인 Diaion SA10AP로 실험에서는 이를 건조하지 않고 제품 그대로 사용하였으며, 이 수지에 대한 자세한 물성과 구조는 전보⁶⁾에서 이미 보고하였다.

질산성 질소의 제조 시약인 KNO₃(Junsei Chem. Co., Japan, GR)는 시판품을 더 이상 정제하지 않고 그대로

사용하였고, 실험에 사용한 물은 1차 증류수를 마이크로 필터에 통과시킨 후 다시 초순수 장치를 통과시켜 18MΩ의 초순수 상태로 제조하였으며, 여기에 해당되는 정량의 KNO₃를 가하여 질산성 질소 용액을 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 연속식 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 용액의 저장용기, peristaltic 펌프, 항온조, 칼럼으로 구성되어 있으며, 이들은 실리콘 튜브로 연결되어 있다. 이온교환수지 충전용 칼럼은 주문 제작한 것으로, 칼럼 내에 채워져 있는 수지의 상태를 육안으로도 잘 관찰할 수 있도록 Pyrex 유리로 만들었다. 내관의 길이는 35 cm, 내경은 1.2 cm이며, 충을 지지하기 위하여 아래층에 높이 1 cm정도의 유리섬유를 깔아 용액이 균일하게 관내를 흐를 수 있도록 하였다. 칼럼의 형태는 동심관 열교환기와 같은 이중관 구조이며, 내관의 안팎으로 열교환을 시킬 때는 향류로 조작하여 관의 입구와 출구 사이의 온도 차이를 최대한 줄이도록 하였다.



- 1. Feed Storage
- 2. Pump
- 3. Flow meter
- 4. Glass column
- 5. Anion resin
- 6. Silicone stopper
- 7. Glass wool
- 8. Water bath
- 9. Ion chromatography

Fig. 1. The schematic diagram of experimental continuous fixed bed apparatus.

이온교환 반응실험은 고정층에 이온교환 수지를 충전하고 일정 농도의 질산성 질소를 함유한 용액을 peristaltic 펌프에 의해 상향류 방식으로 유입시키고, 유출액 중의 질산성 질소의 농도를 일정 시간 간격으로 분석하여 유출량에 따른 질산성 질소의 농도 분포를 결정하였다. Table 1에 나타낸 실험조건을 기준으로 하여 원수의 농도(10, 25, 50 mg/l), 수지층의 길이(9.5, 19, 27.5 cm), 공급원수의 유속(2.1, 3.0, 3.9 l/h), 반응계의 온도(25, 45°C)를 달리하면서 실험을 하였다. 유출액 중에 잔존하는 질산성 질소의 농도는 Dionex사의 이온 크로마토그래피(DX-300)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 연속식 반응기에서의 속도론적 해석

3.1.1. 속도론적 해석

본 실험에서는 Table 1에 나타낸 실험조건을 기준으

로 하여 원수의 농도, 이온교환수지층의 높이, 공급 원수의 유속, 반응계의 온도를 달리하면서 칼럼 유출수의 농도를 원수의 농도로 나눈 값(C/C₀)을 처리된 수용액의 부피에 해당하는 BV(bed volume)의 함수로 나타낸 파곡선을 Fig. 2~Fig. 5에 나타내었다.

Table 1. Standard conditions of the continuous experiment

Parameters	Conditions
Feed concentration	25 mg/l
Flow rate	3 l/hr
Resin amount	10 g
Bed length	19 cm
Temperature	25 °C

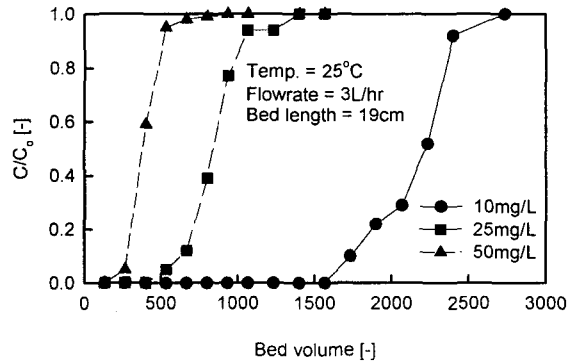


Fig. 2. Effect of initial solution concentration on concentration profile in the continuous column.

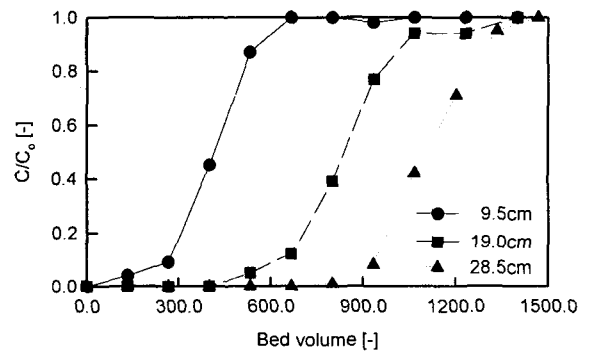


Fig. 3. Effect of bed length on concentration profile in the continuous column.

이온교환 칼럼과 흡착 칼럼에 대한 파곡선은 서로 비슷하며 접촉기술도 거의 동일하므로 흡착칼럼 설계와 같은 방법으로 이온교환 칼럼을 설계를 할 수 있을 것으로 생각된다. 흡착칼럼에서는 Fornwalt와 Hutchins⁷⁾에 의한 확대접근 개념이나 Thomas⁸⁾에 의한 속도론적 개념이 설계에 적용되므로 이온교환 칼럼 설계에도 이 개념들을 적용할 수 있게 된다.

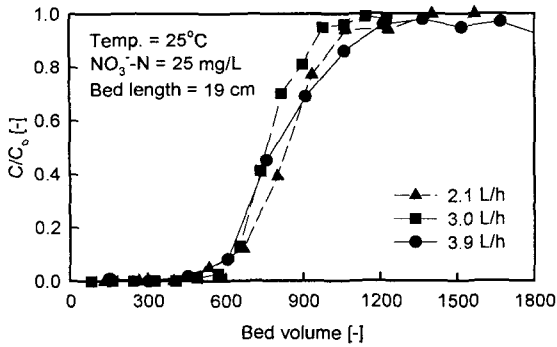


Fig. 4. Effect of feed flow rate on concentration profile in the continuous column.

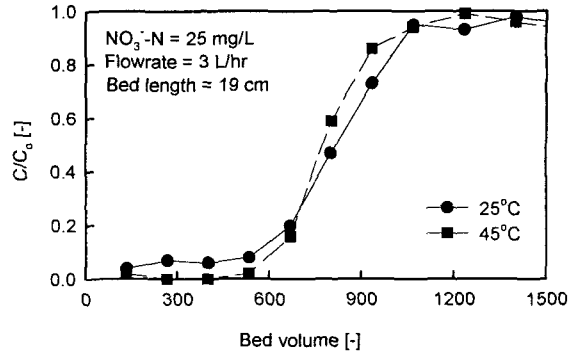


Fig. 5. Effect of temperature on concentration profile in continuous column.

본 연구에서는 속도론적 접근법(kinetic approach)을 적용하여 해석하고자 하였으며, Thomas에 의한 칼럼의 식은 다음과 같다.

$$\frac{C}{C_0} \approx \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_0 M - C_0 V)}} \quad (1)$$

위의 식을 역수를 취하고 정리하여 양변에 자연대수를 취하면 다음과 같은 선계 방정식이 된다.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_1 q_0 M}{Q} - \frac{k_1 C_0 V}{Q} \quad (2)$$

본 실험에서 초기농도, 층길이, 유량 및 온도의 변화에 대해 구한 파파곡선 자료를 $\ln(C_0/C-1)$ 를 V 에 대해 도시한 결과를 Fig. 6~9에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 이들은 모두 직선관계가 얻어졌으며, 이들 직선의 기울기와 절편으로부터 구한 반응속도상수 k_1 과 평형교환량 q_0 을 Table 2에 요약하여 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이 반응속도상수 k_1 은 0.07~0.17 $\ell/\text{mg}\cdot\text{hr}$, 최대 교환량 q_0 은 27.75~31.81 mg/g 범위의 값이 얻어져 전보⁹⁾에서의 회분식 실험결과($k_1 = 0.16 \ell/\text{mg}\cdot\text{hr}$, $q_{\text{max}} = 29.82 \text{ mg}/\text{g}$)와 상당히 잘 일치하는 결과가 얻어졌다.

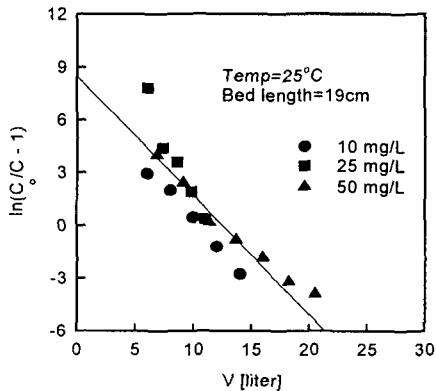


Fig. 6. Kinetic approach result with concentration change in continuous column.

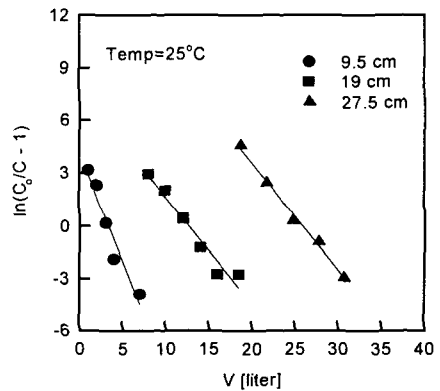


Fig. 7. Kinetic approach result with bed length in continuous column.

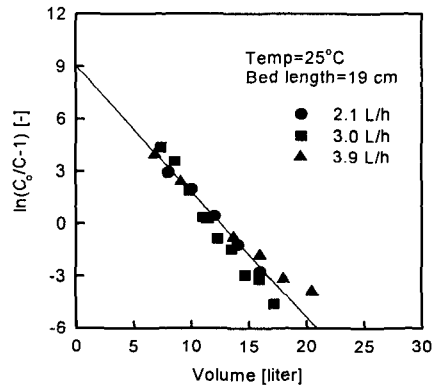


Fig. 8. Kinetic approach result with flow rate change in continuous column.

Table 2. Parameters obtained from kinetic approach

Variables	$k_1, \ell/\text{mg}\cdot\text{hr}$	$q_0, \text{mg}/\text{g}$
Amount	0.0728	31.81
Flow rate	0.1108	29.79
Concentration	0.1710	27.75
Temperature	0.0943	30.62

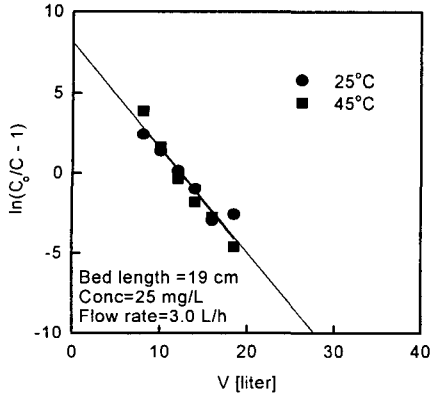


Fig. 9. Kinetic approach result with temperature change in continuous column.

3.1.2. 수지층 길이의 영향

Fig. 10은 수지층의 길이를 9.5, 19 및 27.5 cm로 변화 시킴에 따른 실험 결과로부터 얻어진 파과곡선에서 파과 시간 및 미사용분율을 구한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 층길이가 9.5 cm인 이온교환수지층의 경우 파과점에서 층의 60%가 이용되므로 미사용 이온교환수지층의 길이는 9.5 cm x (1-0.4) = 3.8 cm이다. 층길이가 19 cm로 증가하면 미사용 부분은 3.8/19 즉, 20%가 되고, 층길이가 28.5 cm로 증가하면 미사용 부분은 3.8/28.5 즉, 13%가 된다. 따라서, 층이 길면 사용되는 분율이 더 커지기 때문에, 파과점 시간은 각각 (19/9.5) x (0.8/0.6) = 2.67배 및 (28.5/9.5) x (0.87/0.6) = 4.35배만큼 증가하게 됨을 알 수 있었다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 본 실험 조건의 유입원수를 허용농도 범위 즉, 90% 이상의 제거율로 운전하기 위해서 필요한 최소 층길이는 약 8 cm임을 알 수 있었다.

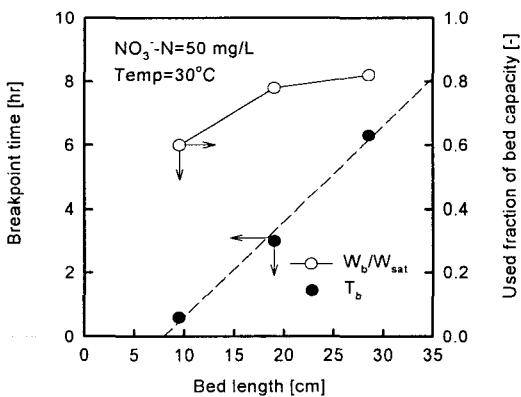


Fig. 10. Effect of breakpoint time and used fraction of bed capacity on bed length.

3.2. 경제성 평가

연속 흐름계로 설계된 가상의 현장공정의 공정 흐름도를 Fig. 11에 나타내었다. 이온교환수지 칼럼으로 공급되는 원수는 이온교환수지 칼럼 꼭대기의 distributor를

통해 칼럼으로 들어가며 아래로 흘러 칼럼의 유출수는 저장탱크에 모이게 된다. 이온교환층을 재생하기 위하여 칼럼을 닫고, 이온교환층은 아래로부터 올라오는 깨끗한 물과 재생용액에 의해 세척되어 재생되는데 이때 이온교환층은 약 50% 정도 팽창하게 된다. 사용한 재생용액은 2%와 4%의 NaCl 용액이며, 두 개의 연속칼럼을 장치하여 한 개의 칼럼이 운전되는 동안 다른 칼럼은 재생하여 다음의 운전을 기다리는 공정이다.

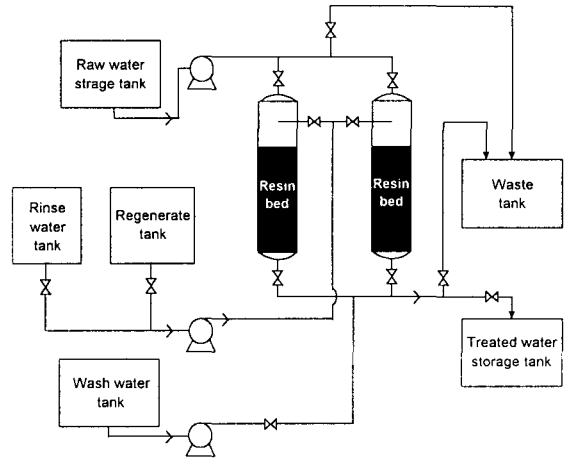


Fig. 11. Flow diagram of artificial process.

3.2.1. 고정상 이온교환 칼럼 공정설계 예

NO₃⁻-N이 20 mg/ℓ의 농도로 함유된 원수가 하루에 유량(Q)이 10,000 gal/day로 발생할 때, 이를 고정상 이온교환칼럼으로 허용 유출수 농도가 2 mg/ℓ이 되게 처리하고자 하는 공정설계 예를 검토하였다. 충전된 수지층밀도는 0.465 g/ml, 수지밀도(resin density)는 0.685 g/ml, 층공극율(bed void)은 0.48이다.

설계 칼럼의 유량은 10,000 gal/day, 허용 파과점 도달 시간은 12일로 하였다. 보통 용액의 부피유속(hydraulic flow rate)은 2~5 gpm/ft²로 추천되고 있으나 용액과 수지의 접촉시간을 늘리기 위하여 2 gpm/ft²로 하였다. 또한 칼럼 높이는 세척을 위하여 50% 정도의 수지층 팽창을 고려하였다.

속도론적 해석의 결과로부터 구한 반응속도상수로 부터 k₁의 설계상수는 0.16 ℓ/mg·hr로, 설계 최대 고체상 농도 q₀는 29.82 mg/g으로 하였다. 따라서 설계 칼럼에 대한 파과점에 도달할 때까지의 즉 허용 파과점까지의 처리수 체적, V_B는 V_B=Q·t_b=120,000 gal이 되며, 칼럼 설계에 요구되는 수지량 M은 식(2)로부터 약 673 lb (305 kg)이 얻어지며, 수지 소요량에다 수지 층밀도를 나누어 구한 필요 이온교환 칼럼의 부피, V_R은 657 ℓ (173.6 gal), 허용 부피유속을 2 gpm/ft²로 하였을 때 반응기 크기는 단면적, S=Q/Q_C=3.47 ft², 반응기 직경, D=(4S/π)^{1/2}=64 cm (2.10 ft), 반응기 높이, Z=V_R/S=203.8 cm (6.69 ft)와 같이 얻어졌다.

용액이 수지층을 통과할 때 생기는 압력강하는 주로

수지량과 수지입자의 크기에 의존하며, 일반적으로 수지층높이 대 직경비인 Z/D는 3:1~5:1 정도가 추천되고 있다. 본 계산에서 얻어진 결과는 Z/D=3.2:1로써 압력강하를 고려할 때 비교적 좋은 조건으로 사료된다. 또한 이때 허용 과과점까지의 처리수 체적, V_B 가 반응기 부피의 몇 배에 상당하는지 즉, BV는 약 690으로써 본 연구에서의 실험 결과와 잘 일치하였다.

3.2.2. 경제성 분석

위에서 언급한 규모의 처리장치를 설치하여 운전시의 경제성 분석을 행하였다. 예비자본투자 즉, 이온교환칼럼, 펌프, 탱크 등의 비용은 Guthrie기법⁹⁾을 사용하여 추산하였으며, 산업유틸리티 비용은 Peter와 Timmerhaus,¹⁰⁾ Engineering Data Book¹¹⁾을 사용하여 구하였으며, 화학물질의 비용은 Chemical Marketing Reporter¹²⁾로 부터 구하였다.

설비의 총비용계산 결과를 Table 3와 Table 4에 요약하여 나타내었다. Table 3에서는 총자본비용을 나타내었으며, Table 4에서는 연간 필요한 총비용을 나타내었다. Marshall과 Swift 지수¹³⁾를 장치비용의 계산에 사용하였으며, Nelson 비용지수¹⁴⁾를 유틸리티 비용계산에 사용하였다. Table 3과 Table 4에서 보여지는 바와 같이 총 자본비용은 835,512 천원으로, 연간 총 비용은 211,457 천원으로 추산되었다.

Table 3. Estimation of capital cost

Item	Quantity	Size	Total Cost (1,000Won)
Ion Exchange Column	2	1,000 L	355,500
Pump(influent)	3	0.5 hp	9,147
Pump(backwash)	2	0.5 hp	6,098
Pump(regenerate)	2	0.5 hp	6,098
Tank(regenerant)	1	20 gal	6,715
Tank(rinse water)	1	1,375 gal	9,480
Tank(backwash water)	1	520 gal	7,110
Tank(treated water)	1	120,000 gal	47,400
Tank(waste)	1	1,895 gal	16,590
Tank(raw water)	1	120,000 gal	47,400
Subtotal			511,538
Instrumentation and Control(6% of subtotal)			30,692
Piping(31% of subtotal)			158,577
Contingency(10% of subtotal)			51,154
Fixed-capital Investment			751,961
Working Capital(10% of total capital investment)			83,551
Total Capital Investment			835,512

Table 4. Estimation of annual cost

Item	Total Cost (1,000Won)
Operation Labor	69,350
Utilities	3,500
Anion-Exchange Resin	4,590
Maintenance & Repairs (6% of the fixed-capital investment)	45,118
Operating Supplies (15% of maintenance & repairs)	6,768
Laboratory Charges (10% of operating labor)	6,935
Depreciation(10% of the fixed-capital investment, straight-line method)	75,196
Total Annual Cost	211,457

4. 결 론

본 연구는 국산 CI형의 음이온교환수지를 이용하여 상수 원수 중의 질산성 질소를 제거하는 공정의 개발을 목표로 진행한 기초 연구로써, 연속식 반응기에서의 반응속도론적인 해석과 가상적인 이온교환 시스템을 설계하여 경제성 분석을 시도한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 연속식 반응기에서 반응속도상수 k_1 은 0.07~0.17 $\ell / \text{mg} \cdot \text{hr}$, 최대 교환량 q_0 는 27.75~31.81 mg/g 범위의 값이 얻어져 회분식 실험 결과와 비교적 잘 일치하였으며, 고정층의 높이가 높아지게 되면 미사용 이온교환수지층은 줄어들었다.

2) 실험실 규모의 실험결과를 scale-up하고 실제의 현장에 적용하기 위하여 재생시스템을 가진 공정의 경제성 분석을 위한 사례연구를 행하여 본 결과, 질산성 질소 농도 20 mg/ ℓ 을 함유하는 폐수를 매일 10,000 gal을 처리하여 질산성농도를 2 mg/ ℓ 으로 낮추는 공정은 총자본 비용이 836 백만원, 연간 총비용이 211 백만원으로 추산되었다. 이러한 실험과 공정을 확대한 경제성 분석의 결과는 지표수 및 지하수를 처리할 수 있는 상·하수 처리 시스템을 처리하기 위한 중요한 공학적인 자료가 될 것으로 사료된다.

사용기호

- C : effluent solute concentration [meq/ ℓ]
- C_A : concentration of A ion [meq/ ℓ]
- C_0 : initial concentration of solution [meq/ ℓ]
- k_1 : reaction rate constant [$\ell / \text{mg} \cdot \text{hr}$]
- M : weight of ion exchange resin [g]
- Q : flow rate [ℓ / hr]
- q_0 : maximum solid phase concentration of ion exchanged nitrate [mg/g]
- r, R : particle radius [cm]
- t : time [s]
- V : volume of solution [m^3]

Z : bed length [cm]

참 고 문 헌

- 1) Clifford, D. and X. Liu, 1993, Ion exchange for nitrate removal, *Research and Technology*, J. AWWA, 85(4), 135~143.
- 2) Richard, Y. R., 1989, Operating experiences of full scale biological and ion-exchange denitrification plants in France, *J. Inst, Water Envir, Mgnt*, 3, 154~167.
- 3) Guter, G. A., 1987, Nitrate removal from contaminated water supplies, Vol. I: Design and initial performance of a nitrate removal plant, EPA/600/S2-86/115, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio.
- 4) Miquel, A. F. and M. Oldani, 1991, A Newly Developed Process for Nitrate Removal from Drinking Water, In I. Bougard and R.D. Kuzelka(eds.), *Nitrate Contamination: Exposure, Consequence and Control*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 385pp.
- 5) 이민규, 채용곤, 이동환, 김승일, 윤태경, 1999, "이온교환법에 의한 탈질소 공정개발의 기초 연구(III) -회분식 반응기에서의 반응속도론-", 한국환경과학회지, submitted for publication.
- 6) 채용곤, 이동환, 김장일, 윤태경, 주창식, 이민규, 1997, "이온교환법에 의한 탈질소 공정개발의 기초연구 -I. 회분식 실험-", 한국생명과학회지, 7(2), 73~78.
- 7) Fornwalt, H. J. and R. A. Hutchins, 1966, Purifying liquids with activated carbon, *Chem.. Eng.*, 73, 179.
- 8) Thomas, H. C., 1948, *Chromatography: A problem in kinetics*, *Annals of the New York, Academy of Science*, 49, 161.
- 9) Guthrie, K. M., 1969, *Capital Cost Estimating*, *Chem. Eng.*, 76(6), 114~142.
- 10) Peters, M. S. and K. D., Timmerhaus, 1991, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers.* 4th ed., McGraw-Hill Book Company.
- 11) *Engineering Data Book*, 1972, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, Oklahoma.
- 12) *Chemical Marketing Reporter*, 1986, December 22.
- 13) Marshall and Swift Cost Index. 1995, *Economic Indicators*, *Chemical Engineering*.
- 14) Nelson Cost Indexes, 1986, *Oil and Gas Journal*.