

이온교환수지에 의한 지하수 중의 질산성 질소의 제거

허 목* · 강 봉 래** · 강 경 수***

THE REMOVAL OF NITRATE IN GROUND WATER BY ION EXCHANGE RESINE

Mock Huh · Bong-Rae Kang** · Kyeung-Soo Kang****

Abstract

In this research, We have studied and analysed new variable references about the removal method of nitrate in ground water using drinking water. That method using extra basic exchange resin was the most suitable to the removal of nitrate. As a result of this study, the following conclusions have been reached.

1. When a concentration of nitrate ion and sulfate ion is similar, even though a general extra basic resin(exchange equivalent:1.3-1.4eq/l-R) was used the exchange load showed is a little difference with respect to a nitrate selective resin.
2. In case of downflow regeneration method, a treatment water was stabilized at above 200gNaCl/l-R of regeneration level.
3. When a resin level is 200gNaCl/l-R, tube flow exchange equivalent was 995meq/l-R.
4. As a result of analysing a raw water which was 30mgNO₃/l by means of this ion exchange process, the removal efficiency was more than 80 percent.

I. 서 론

제주지역에서는 지하수(용천수 포함)를

제외하고는 장기간 지속적으로 이용할 수 있는 별도의 수원이 없기 때문에 현재 4,000여개소의 지하수공('93년 현재 허가공

* 해양과학대학 해양환경공학과 부교수
** 제주전문대학 환경공업과 강사
*** 제주환경개발(주) 대표이사

3,169공, 무허가공 1,000여공 추정)에서 일일 약 400,000톤의 지하수가 취수되어 수도용수, 농업용수, 공업용수 및 수산양식용수 등으로 이용되고 있다."

음용수(수도수)는 음용수 수질기준에 근거해서 음용수 중의 비위생적인 수질오염을 규제하고 있으나, 최근 주로 비료나 인축의 배설물에 많이 포함된 질소성분에 의한 질산성 질소가 상당수의 지하수 중에서 음용수 수질기준(10mg/l)을 초과하고 있는 실정이다. 이와 같은 수중의 질산성 질소가 체내에 흡수되면 위에서 질산이 아질산으로 환원되어 흡수되고 혈액에 존재하는 헤모글로빈과 반응해서 메트헤모글로빈을 생성하여 주로 유아의 입술, 손 끝 및 피부가 파란색으로 변하는 일명 블루베이비(Blue baby)라고 불리는 청색증(靑色症) 즉, 산소결핍 증상을 일으킨다. 또한 아질산염은 위에서 니트로소 화합물과 반응해서 발암성이 있는 니트로소 아민을 생성함이 지적되고 있다.²⁾

이와 같은 음용수 중의 질산성 질소를

위생적, 안정적이며 효율적으로 처리하기 위한 정수처리 시스템의 개발이 시급히 요구되고 있으나 이에 대한 기술적 정보와 경험이 현재까지 국내에서는 보고된 바가 거의 없었다.

따라서 본 연구에서는 음용수로써 이용되는 지하수 중의 질산성 질소의 제거방법에 관하여 각종 최신 문헌을 조사·분석하였으며 그 결과에 따라 현실적으로 가장 그 이용이 타당한 것으로 판단된 강염기성 음이온 교환수지를 이용해서 그 적용을 위한 기초적 실험연구를 수행하였다.

II. 음용수중의 질산성 질소의 제거 기술

음용수 중 질산성 질소의 제거방법에는 Table 1에서와 같이 이온교환, 역삼투, 전기투석, 생물학적 탈질 등의 각종 처리방법 등이 있다.

이들 중 이온교환에 의한 질산성 질소의 제거는 음이온교환수지를 이용해서 질산이

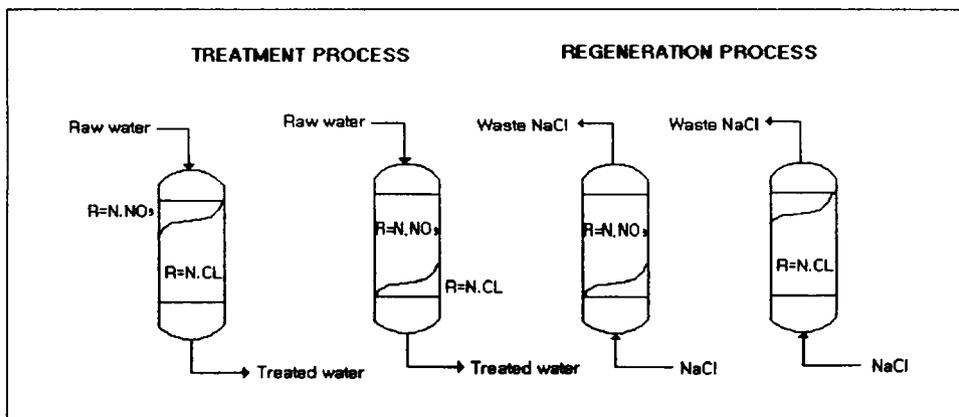
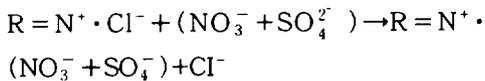


Fig. 1 Diagram of ion exchange reaction

온을 제거하는 것으로서, 칼럼(Column)내에서의 이온교환반응은 수지상의 염소이온과 유입수 중의 질산 및 황산이온을 교환하게 되는 처리공정과 수지의 이온교환 기능을 회복하기 위한 재생공정을 반복하게 된다.

처리공정



재생공정

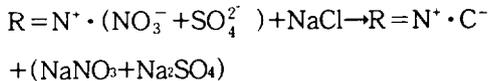


Fig. 1에서와 같이 이온교환수지법에서는 유입구 쪽으로부터 차례로 유입수중의 이온과 수지상의 이온이 서로 교환되어 감에 따라 그 이온교환능을 잃어 가게 된다. 가장 활발하게 이온교환이 일어나는 부분을 이온교환대라고 하며, 이것이 칼럼의 밑바닥에 도달하게 되면 지금까지 제거되었던 이온의 유출이 시작되므로 이 때는 수지의 이온교환능을 회복하기 위한 수지의 재생(향류 또는 병류재생)을 하여야 한다.

질산이온과 교환되는 음이온은 주로 염소이온이 사용되며, 재생이 염화나트륨(NaCl)용액으로 이루어지기 때문에 재생폐액 중에는 다량의 염소이온과 나트륨이온이 함유되므로 이 폐액을 담수수역으로 방류할 때에는 이에 따른 주의가 필요하다. 따라서 이온교환에 의한 질산이온의 제거 시에는 수지의 재생방법이 중요하며, 최근에는 Table 1에서와 같이 이산화탄소 또는 생물에 의한 수지의 재생기술에 관해서도 연구보고되고 있다⁷⁾⁸⁾⁹⁾.

일반적으로 음이온교환수지는 음이온에 대한 선택성이 이온가, 원자번호, 수화반경 등에 따라 영향을 받아 원수중에 황산이온이 존재할 때 질산이온보다 황산이온이 먼저 교환되어 질산이온의 교환용량이 감소되며, 황산이온의 존재량에 따라 처리수 중의 염소이온의 증가가 일어나게 된다.

따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 최근 황산이온이 존재하에서도 질산이온과 선택적으로 교환할 수 있는 질산성질소 선택성 이온교환수지가 개발되었다. 그러나 아직까지는 선택성 음이온 교환수지의 교환용량이 비선택성 음이온교환수지보다 작으므로 보다 빈번한 재생공정의 반복이 요구되므로 원수중의 황산이온 함량을 고려해서 사용자가 신중히 검토하여야 할 필요가 있다.⁷⁾ 그리고 -Cl형의 음이온 교환수지는 염소이온과 탄산수소이온(HCO₃⁻)에 대해서 거의 동일한 선택성을 갖기 때문에 처리의 초기에는 먼저 탄산수소이온을 교환하고(pH의 저하) 후기에는 질산이온 등과 교환(pH 상승)하는 경우가 있으므로 수중의 탄산수소이온의 함유량에 대해서도 사전에 검토되어야 할 것이다.³⁾⁴⁾⁵⁾

아울러 재생제의 유입방식에 따라 향류식 재생과 병류식 재생으로 나눌 수 있는데, 일반적으로 향류식 재생방식이 수지층의 「H⁺」부분을 이용할 수 있고 탈착이온에 의한 유효(자기)재생이 가능하여 저재생수준으로 재생이 가능하므로 재생제가 절감될 수 있으며, 재생시간의 단축, 수세수량의 절감, 고순도의 처리수, 수질변동에의 연동성 등의 장점을 갖고 있으나 병류재생방식에 비해서 다소 시설비의 투자가 커야 된다는 단점을 갖고 있다.

Table 1. Removal technologies of nitrate in drinking water

처리방법	이온교환에 의한 탈질소				생물학의 탈질소				그 외	
	항류식수지재생	병류식수지재생	생물에 의한 수지재생	이산화탄소재생	유기물첨가	수소첨가	유황\석회필터	역삼투\전기투석	저외선 조사	
원 리	강염기성 음이온교환수지 지름에 의한 재생, 운전시의 역방향으로 재생액을 통과 통과	강염기성 음이온교환수지 지름에 의한 재생, 운전시의 역방향으로 재생액을 통과 통과	강염기성 음이온교환수지 지름에 의한 재생, 운전시의 역방향으로 재생액을 통과 통과	약염기성 음이온교환수지 이산화탄소에 의한 재생	중속성상세균에 의한 탈질	독립성상세균에 의한 탈질	유황\석회필터	삼투막에 의한 농도차에 의한 탈질	자의선 조사에 의한 질산의 환원	
단위수지 (현재)당 탈질 용량	2.6gN/l-resin-day	4.1gN/l-resin-day	7.2gN/l-resin-day	0.14-1.3gN/l-resin-day	0.55gN/l-resin-day	0.25gN/l-resin-day	0.068gN/l-resin-day	-	-	
장 점	조작 설치가 용이	조작 설치가 용이	재생에 필요한 식염수의 양이 통상 필요량의 10%정도 소요	재생배수의 처리가 불필요함	유지관리비용이 적다.	오니생성이 적으며, H ₂ 개스는 무해하다.	유기물의 첨가가 불필요, 여상에 염색이 불필요.	유기물 첨가 불필요	물의 살균을 겸함. 후처리가 불필요	
단 점	재생시에 고농도의 식염수 배출	재생시에 고농도의 식염수 배출	장치가 다소 복잡하다.	재생비용의 큼 (CO ₂ 2만달러/m ³)	역세배수처리가 필요하다. 역세배수가 유 유 기물의 후처리가 필요하다.	H ₂ 개스의 안전상의 배려가 필요하다.	원수의 잔압탈기기가 필요, SO ₂ 생성처리수를 다시 후처리.	처리수량이 적다.		
비 용	처리비용: 15\$/m ³	처리비용: 7.5\$/m ³		건설비용: 58,000만\$ 처리비용: 40\$/m ³	건설비용: 6,700만\$ 처리비용: 20\$/m ³	건설비용: 1,160만\$ 처리비용: 26-52\$/m ³		처리비용: 24-40\$/m ³	처리비용: 8,000\$/m ³	
실시예 또는 실시가능성	실프렌트가동 1,500m ³ /day (일본, 기타)	실프렌트가동 3,840m ³ /day (프랑스)	실프렌트 1.8m ³ /day(네덜란드) 실시 가능성이 높다.	실프렌트 가동 4,000m ³ /day(서독)	실프렌트 가동 1,200m ³ /day(프랑스)	실프렌트 가동 1,200m ³ /day(서독)	실프렌트 가동 840m ³ /day(네덜란드)	메수의 탈염과 플린가정용간이장치 또는 현재 있으며, 탈질만이 아니고 다른 목적과 맞추어서 처리할 수 있다.	가정용간이장치에 관해 가능성은 있다.	
참고문헌	6), 10)	3), 4), 5)	7)	8), 9)	12), 13), 14)	15), 16), 17)	18)	19)	11)	

Ⅲ. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 2와 같으며 원수는 이온교환탑 상부에서 SV 60/hr로 통과시켰다. 재생은 병류재생으로 SV 10/hr로 하였다. 이온교환수지는 강염기성 음이온 교환수지로 총 이온교환용량 1.3eq/l-R의 것을 사용하였으며, 수지량은 내경 2cm 유리칼럼에 100ml를 충전하여 사용하였다.

원수는 순수에 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , NaCl , NaHCO_3 , Na_2SO_4 를 첨가하여 Cl^- 45mg/l, NO_3^- 30mg/l, SO_4^{2-} 30mg/l로 조제하였

으며, 재생제는 정제염을 10% NaCl 로 조제하여 사용하였다.

관류점은 질산성질소로서 음용수법 수질 기준의 1/2인 5mg/l로 하였으며, 관류교환용량은 원수에서 황산이온의 영향을 고려하여 다음과 같이 하였다.

관류교환용량 = 관류점까지의 통수배율 $(l/l-R) \times (\text{원수의 질산성질소 농도} + \text{원수의 황산이온 농도})(\text{meq/l})$ 분석은 각 재생수준(gNaCl/l-R)에 따른 통수배율 $(l/l-R)$ 별 이온농도를 이온크로마토그래피에 의해 측정하였다.

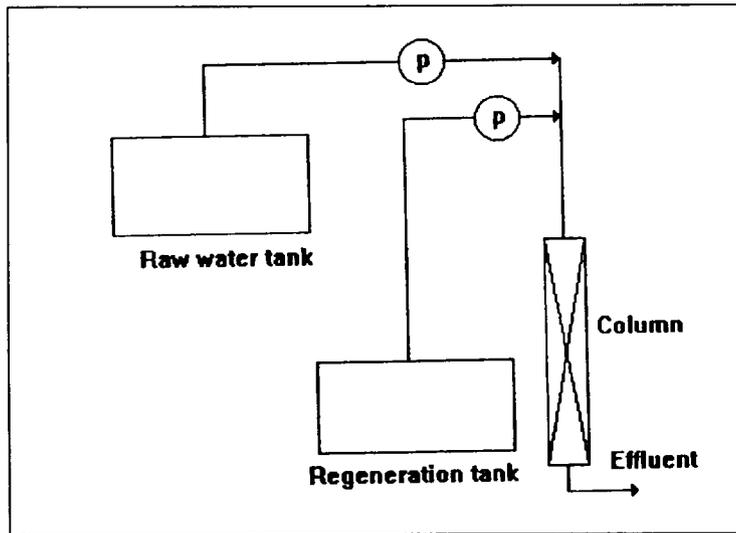


Fig. 2. Experiment apparatus of ion exchange

Ⅳ. 실험결과 및 고찰

4-1. 재생수준에 따른 처리 특성

재생수준을 각각 150, 200, 400gNaCl/l-R으로 하였을때 각 재생수준별 유출수

의 특성을 Fig. 3~5에 나타냈으며 각 재생수준별 NO_3^- 의 유출특성을 Fig. 6에 나타냈다.

Fig 3~5를 보면 질산성 질소와 황산이온의 제거에 따른 염소이온의 농도가 크게 상승함을 알 수 있으며, 질산이온이 황산이온에 비해 교환량이 떨어지지 않음을 알 수 있다. 이것은 이온교환수지 중 질산선택

성 수지는 질산이온/황산이온이 0.7이하(황산이온이 질산이온보다 1.5배이상)인 경우에 질산이온의 흡착량이 크게 되지만 그 이상인 경우에는 일반 수지와 크게 차이가 없음을 알 수 있다.

따라서 질산이온의 농도와 황산이온의 농도가 비슷한 경우에는 교환용량이 작은 질산 선택성 수지(교환용량 0.75~1.0eq/l-R)보다 일반 강염기성수지(교환용량 1.3~1.4eq/l-R)를 사용하는 데에 아무런 문제점이 없다고 할 수 있다³⁾.

Fig. 6에서 재생수준에 따른 질산 이온의 유출특성을 보면 재생수준 150gNaCl/l-R에서는 통수배율 400(l/l-R)이상에서 질산성 질소의 유출농도가 5mg/l을 넘어서고 있지만, 재생수준 200gNaCl/l-R이상에서 안정적인 처리가 행해짐을 알 수 있다.

따라서 일반적으로 병류재생인 경우에는 재생수준이 200gNaCl/l-R이상이면 초기 누출도 없이 안정적인 처리가 이루어진다는 내용과 부합되고 있다.²⁾

관류교환용량은 재생수준이 200gNaCl/l-R인 경우에 995meq/l-R로 수지의 이론교환용량 1.3eq/l-R의 약 76%의 용량을 나타내고 있어서 원수농도가 고농도의 영역에서도 교환능력이 저하되지 않음을 알 수 있다.

4-2. 병류재생방식에 의한 수지량 계산

본 이온교환수지법을 이용한 음용수중 질산성질소의 제거를 위한 실처리시설을 제주도 가파도의 지하수를 대상으로 시설하고자 하였을 경우의 실제 설계예를 다음과 같이 계산하였다.

1) 원수수질(최고 농도를 가정하였음)

$$\begin{aligned} \text{Nitrate}(\text{NO}_3^-) & \quad \underline{30\text{ppm as NO}_3} \times 0.81 \\ & = \underline{24.3\text{ppm as CaCO}_3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sulfate}(\text{SO}_4^{2-}) & \quad \underline{50\text{ppm as SO}_4} \times 1.04 \\ & = \underline{52.0\text{ppm as CaCO}_3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Chloride}(\text{Cl}^-) & \quad \underline{200\text{ppm as Cl}} \times 1.41 \\ & = \underline{282.0\text{ppm as CaCO}_3} \end{aligned}$$

2) NO₃ Ratio

$$\begin{aligned} (\text{NO}_3^-)/(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) & = (24.3)/(24.3+52.0) \\ & \approx \underline{0.318} \end{aligned}$$

3) 재생 level

$$\underline{250\text{gNaCl/l-R}}$$

4) Operating Capacity

$$\underline{21.5\text{gCaCO}_3/\text{l-R}}$$

5) 처리수 수질

$$\begin{aligned} \text{원수의 NO}_3^- \times \text{NO}_3^- \text{ Leakage} & = 24.3 \times 0.2 \\ & = 4.86\text{ppm as CaCO}_3 \\ & = \underline{6\text{ppm as NO}_3} \text{ (제거율 80\%)} \end{aligned}$$

6) Cycle당 Capacity

$$\begin{aligned} 10\text{Ton/hr} \times 10\text{hr/day} \times 3\text{day/cycle} \\ & = \underline{300\text{Ton/Cycle}} \end{aligned}$$

7) 수지량

$$\begin{aligned} (\text{Cycle당 Capacity} \times \text{원수의 NO}_3^-) / (\text{Operating} \\ \text{Capacity} \times 0.7) \\ & = (300\text{Ton/Cycle} \times 24.3) / (21.5 \times 0.7) \\ & = 484.39 \text{ t} \\ & \approx \underline{500 \text{ t}} \end{aligned}$$

8) 재생제 사용량

$$\begin{aligned} \text{수지량} \times \text{재생 level} / 1000 \\ & = 500 \text{ t} \times 250\text{g} / 1000 \\ & = \underline{125\text{kgNaCl}} \end{aligned}$$

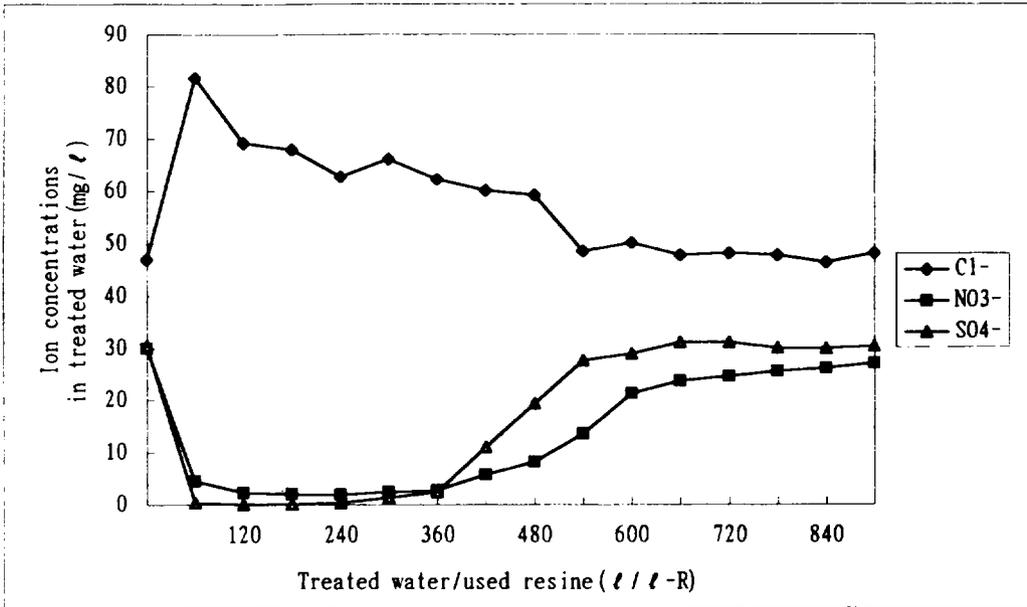


Fig. 3 Variation of ion concentrations in treated water on volume of treated water per volume of resin used at 150g regeneration level

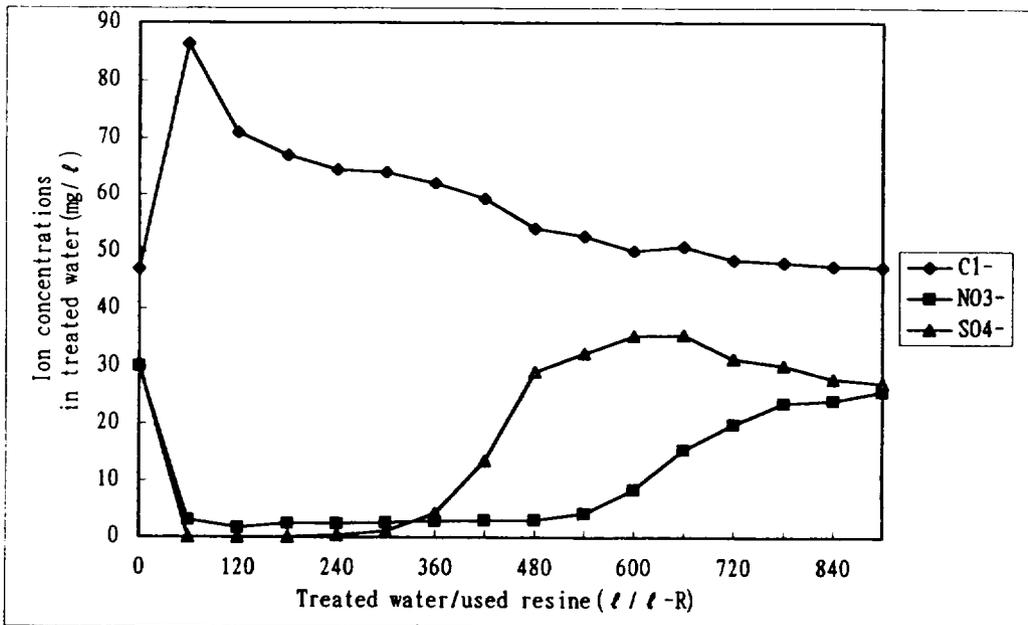


Fig. 4 Variation of ion concentrations in treated water on volume of treated water per volume of resin used at 200g regeneration level

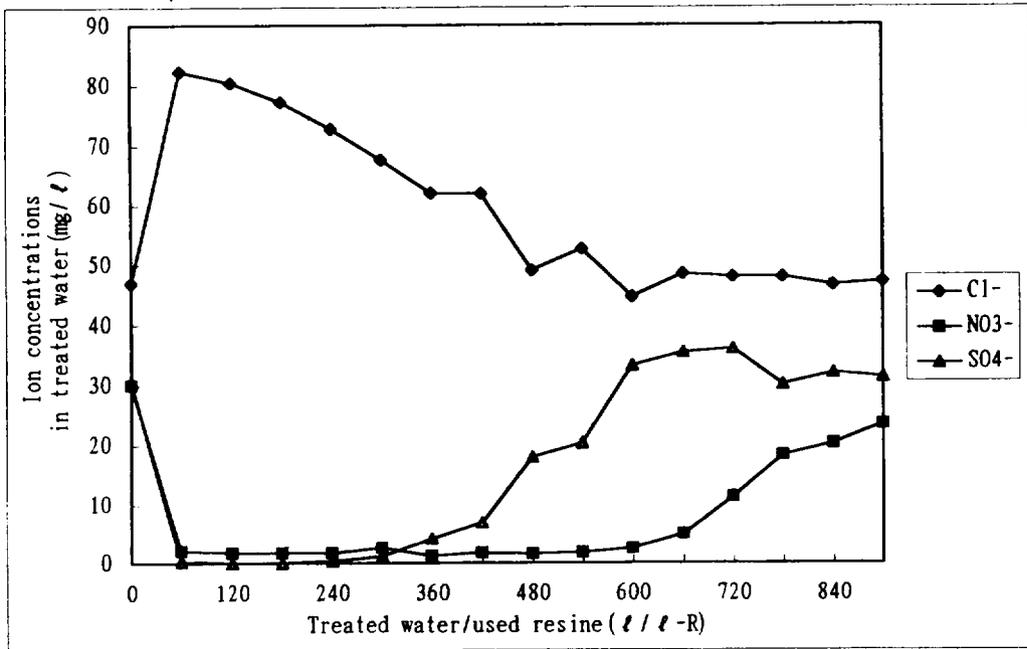


Fig. 5 Variation of ion concentrations in treated water on volume of treated water per volume of resin used at 400g regeneration level

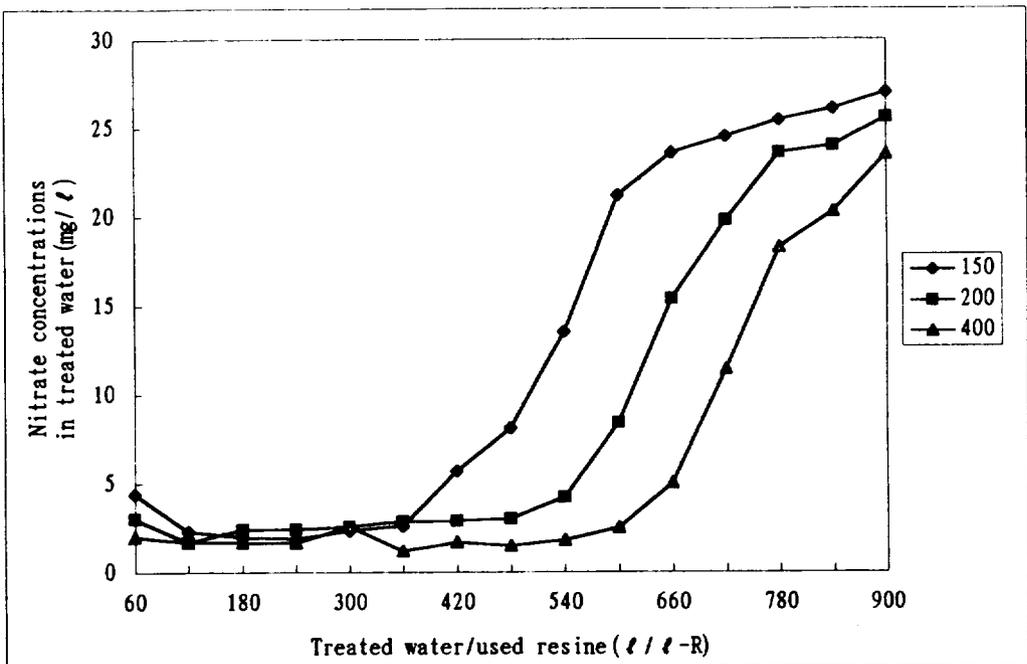


Fig. 6 Influent of reduced regeneration rate on co-current ion exchange system NaCl per liter of resin: 150g, 200g, 400g

V. 결 론

음용수로서 이용되는 지하수 중의 질산성 질소의 제거방법에 관하여 각종 최신 문헌을 조사·분석하였으며, 그 결과에 따라 현실적으로 가장 그 이용이 타당한 것으로 판단된 강염기성 음이온 교환수지를 이용해서 그 적용을 위한 기초적 실험연구를 수행하였다.

- 1) 질산이온의 농도와 황산이온의 농도가 비슷한 경우에는 일반 강염기성수지(교환용량 1.3~1.4eq/l-R)를 사용하여도 교환량에는 질산 선택성 수지와 큰 차이를 보이지 않는다.
- 2) 병류재생인 경우에는 재생수준을 200gNaCl/l-R 이상에서 안정된 처리수가 얻어진다.
- 3) 관류교환용량은 재생수준이 200gNaCl/l-R인 경우에 995meq/l-R였다.
- 4) 질산정질소의 최고 예상농도가 30ppm인 원수를 본 이온교환공정에 의해 처리하였을 때 80% 이상의 처리효율을 가질 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 제주도, 제주도 지하수 이렇게 보호합시다, 1994
- 2) P, Froser and C.Chilvere, Health aspects of nitrate in drinking water, Studies in environmental science 12, water supply and health, 103-116, 1980
- 3) 染谷優子, 宮 茂夫, イオン交換樹脂による窒酸性窒素の除去, 第42回全國水道研究發表會 4. 淨水部門, 283-285, 1991
- 4) 三宅西作, イオン交換樹脂による地下水中の窒酸性窒素の除去, 用水と廢水, Vol. 34, No. 7, 1992
- 5) 松井每一外2人, イオン交換樹脂による窒酸性窒素の除去, 第42回全國水道研究發表會 4. 淨水部門, 337-339, 1991
- 6) WHO食料水水質 Guide Line(Ⅱ), 水道協會雜誌, Vol. 56, No. 6, 87-90, 1987
- 7) J.P.van der Hoek and A.Klapwijk, The Use of A Nitrate Selective Resin In The Combined Ion Exchange/Biological Denitrification Process For Nitrate Removal Form Ground Water, Water Supply 6, Brussels, 51-55, 1988
- 8) W.H.Holl and W.Kretzschmar, Combined Nitrate and Hardness Elimination By The CARIX Ion Exchange Process, Water Supply 6, Brussels, 51-55, 1988
- 9) K.Hangen, W.Holl and W.Kretzschmar, The CARIX Process For Removing Nitrate, Sulphate and Hardness form Water, Aqua 5, 275-278, 1986
- 10) J.M.Philipot and G. de Larminat, Nitrate Removal By Ion Exchange: The ECODENIT Process, An Industrial Scale Facility At Binic, Water Supply 6, 45-50, 1988
- 11) P.Princz, I.HoffMann and S.Kovacs, Photochemical Nitrate Removal Form Drinking Water, Water Supply 6, Brussels, 199-205, 1988
- 12) J.Partos and Y.Richard, Treatment Of Ground Water Polluted By Nitrates, Translation of Water Supply 3, Berlin B, 77-92, 1985
- 13) K.W.Roennefahrt, Nitrate Elimination

- With Heterotrophic Aquatic Micro-organisms In fixed Bed Reactors With Buoyant Carriers, *Aqua* 5, 283-285, 1986
- 14) R.Bockle, U.Rohmann and A. Wertz, A Process for Restoring Nitrate Contaminated Ground Waters by Means of Heterotrophic Denitrification in an Activate Carbon Filter and Aerobic Post-Treatment Underground, *Aqua* 5, 286-287, 1986
 - 15) H.Gros and K.Treutler, Biological Denitrification Process With Hydrogen-Oxidizing Bacteria For Drinking Water Treatment, *Aqua* 5, 288-290, 1986
 - 16) H.Gros, G.Schnoor and P.Rutten, Biological Denitrification Process With Hydrogen-Oxidizing Bacteria For Drinking Water Treatment, *Water Supply* 6, Brussels, 193-192, 1988
 - 17) D.Dries, J.Llessens et al., Nitrate Removal Form Ground Water By Means Of Hydrogen Trophic Denitrifiers In A Polyurethane Carrier Reactor, *Water Supply* 6, Brussels, 181-192, 1988
 - 18) J.C.Kruithof, C.A.van Bennekon et al., Nitrate Removal Form Ground Water By Sulphur Limestone Filtration, *Water Supply* 6, Brussels, 207-217, 1988
 - 19) R.Rautenbach, W.Kopp et al, Separation of Nitrate form Well Water by Membrane Processes(Reverse Osmosis/Electrodialysis Reversal), *Aqua* 5, 279-282, 1986