

NF멤브레인을 이용한 질산성질소 제거공정

윤재경^{*}, 김충환^{*}, 안효원^{*}, 김한승^{**}

한국수자원공사 수자원연구원 국제상하수도연구소^{*}
명지대학교 환경생명공학부^{**}

The use of NF membrane for nitrate removal

Jaekvung Yoon^{*}, Chunghwan Kim^{*}, Hyowon Ahn^{*}, Hanseung Kim^{**}

Korea Institute of Water & Environment, KOWACO^{*}

Div. of Environmental Engineering & Biotechnology, Myongji Univ.^{**}

1. 서론

우리나라의 간이상수도는 지하수를 사용하고 있고 상당수 안전성이 확보되지 않고 있는 실정이다. 지하수를 사용하는 간이상수의 문제점은 소독시설 미비로 인한 관정 및 물탱크를 통한 오염에 무방비 상태이고, 대부분의 시설이 소규모로써 관정 보호의 미비로 인한 홍수기 등 일시적 수질악화에 대처가 곤란한 사각지대이다. 또한 일반적인 정수처리로 대처가 곤란한 질산성질소, 일반세균 또는 대장균에 의한 오염이 대부분의 문제점으로 지적되고 있다. 이 중 질산성질소에 의한 수질오염은 전국적으로 심각한 수준에 있으며 이에 시범사업으로 충남도내 3개 지역 초등학교 급식용수를 위한 박여과 시설이 설치되어 운영중이다. 대상 지역은 논산시, 서천군, 당진군에 위치한 초등학교이며 3.5m³/일-14.0 m³/일의 규모로 설치되어 운영중이다. '04년 지하수(원수) 수질결과 질산성질소의 농도는 수질기준을 1.2배에서 2.1배까지 초과하는 것으로 나타났으나 현재 나노여과(NF)를 이용하여 효과적으로 제거하고 있다.

질산성질소(NO₃-N)에 의한 먹는물 오염사례는 전세계 많은 지역에서 보고된 바 있다. 질산성질소를 포함한 기타오염원에 의한 지하수 오염은 비료의 사용, 가축사육에 의한 오염, 화학물질의 저장소에서 누출에 의한 오염이 주요한 원인이다. 자연적인 원인으로는 토양성분에 의해 지하수가 영향을 받을수 있는 것으로 알려져 있다. 질소는 지구상에서 다양한 형태로 자연에 존재할 수 있으며 그 형태는 자연계의 미생물, 자외선 에너지 등의 영향에 의해 이동 또는 전환될

수 있다. 전소는 산화상태 (oxidation state)에 따라 다양한 형태를 띠며 수소 또는 탄소와 결합시 음전하를 띠며 산소와 결합시에는 양전하를 띠고 있다. 질소화합물 중 지하수에 영향을 미치는 질산성질소 ($\text{NO}_3\text{-N}$)의 먹는물 수질기준은 10 mg/L로 과량 섭취시 혈액내의 산소전달체계에 방해 작용하여 혈관질환 (Methemoglobinemia)을 유발하는데 우리나라에서는 청색증(Blue-baby syndrome)으로 잘 알려져 있다. 청색증은 유아, 임산부, 인체내 효소 관련 질환을 가진 환자들에게 위험하다. 질산성질소의 먹는물 수질기준을 보면 세계보건기구(WHO) 11.3 mg/L, 미국, 일본, 캐나다 모두 10 mg/L 이다.

2. 본 론

2.1 막여과시설 현황

그림 1은 막여과시설의 공정도이다. 취수원 지하수(원수)는 취수펌프에 의해 공급수조에 저장되고 전처리필터를 통해 탁도 성분이 제거된 후 나노막 모듈로 공급되어 여과과정을 거친다. 막에서 여과된 처리수는 생산수조에 저장되며 물사용시 송수펌프가 가동되고 자외선 소독을 거친 후 공급되어 진다. 시스템이 가동시 전처리필터 전·후 압력, 막모듈 입·출구 압력, 생산수량, 농축수량, 순환수량, 온도, 전기전도도가 현장제어판으로 모니터링 될 수 있게 설치되었다. 공정에서 생산수조를 제외한 막모듈, 배관, 압력 및 유량계, 센서, 밸브, 자외선램프 등이 스킴드(Skid)내에 일체형으로 구성되어 있으며 PLC (Programmable logic controller)가 전면에 설치되어 모든 시스템의 운전조건 및 가동을 자동으로 조절한다.

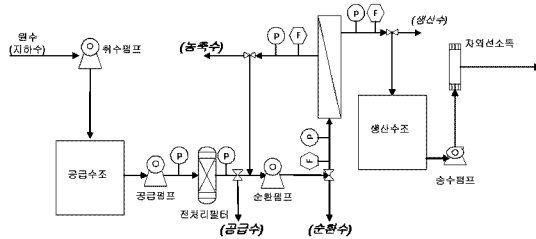


그림 1. 나노막여과 공정도

막여과를 위한 전처리에는 원수수전 및 처리목표수전 등을 고려하여 선정되었으나 전처리과정은 처리수량 및 처리수질에 대하여 막의 성능 효율을 높이고 운전의 안정성을 유지할 수 있으며 원수중 협잡물이나 이물질에 의한 막의 손상, 막오물 입구의 폐쇄 등을 방지해 주는 단계이다. 본 연구를 위한 막여과시설의 경우 지하수를 원수로 사용하기 때문에 지표수를 사용하는 경우에 비해 탁도성분 및 이물질은 상대적으로 낮게 함유되어 있으나 시설의 안정적인 가동을 위하여 활성탄이 적착된 1.0 μm 의 카트리지필터를 사용하였고 본체는 아크릴 하우스 정내에 위치하여 회진 후 탄착할 수 있으며 교체가 용이하도록 되어 있다. 전처리필터 입구 및 출구에 압력계가 설치되어 있어 차압이 크게 발생하면 교환 시기를 판단할 수 있다.

3. 연구결과

3.1 나노막 특성 분석

막여과시설에 사용된 막은 나노여과막으로 막공분포(pore size) 측면에서 역삼투법(Reverse osmosis, RO)과 한외여과(Ultrafiltration, UF)의 중간에 위치한다. 막에 의한 오염물질 제거원리는 막공에 의한 제거(size exclusion)와 막표면 전하와 오염물 사이의 상호작용(electrostatic interaction)에 의한 제거효과로 나눌 수 있다. 질산성질소와 같이 분자량(Molecular weight, MW)이 62로 낮은 물질은 나노막의 막공에 의한 제거를 통하여 제거하기가 매우 힘든 물질이며 이는 나노막의 막공분포가 일반적으로 수백(100~1,000 이하) 정도이기 때문이다. 그러나 이러한 경우에도 나노막에 의한 이온성 물질의 제거가 가능한데 이는 막표면과 질산성질소의 전하반발력(electrostatic repulsion)이 일어나기 때문이다. 이와 같이 질산성질소 제거의 원리를 알기 위하여 막의 특성 분석을 수행하였고 결과는 다음과 같다.

막공의 분포를 측정하기 위한 방법으로 polyethylene glycols(PEG) 크기배제 방법(size exclusion chromatography, SEC)을 이용하는 방법이 있다. 해당 용질을 막에 통과시키게 함으로써 유입 PEG의 분자크기분포와 막투과수(permeate)의 분자크기분포를 측정하여 부분 제거율을 구한다. 이 부분제거율은 특정 막공크기(dalton)에 해당하는 용질을 막이 얼마만큼 제거할 수 있는가를 나타내는데 부분제거율의 증가분(기울기)을 그리면 막공크기 분포를 구할 수 있다.

그림 2는 본 연구에 사용된 막의 막공분포의 측정 결과를 나타낸 것인데 특정크기를 지닌 막공의 주요분포 범위를 확인할 수 있었으며 이 결과를 통해 설치된 나노막은 주요 막공분포가 100 전후에서 많이 분포하는 역삼투막에 가까운 *tight* 나노막(*tight* NF membrane) 막이라고 할 수 있다. 막공 분포를 측정하기 위하여 분 선형에서는 나노막의 보편적인 막공범위(Molecular weight cut-off,

MWCO)의 PEG를 사용하였고 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

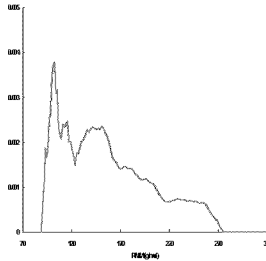


그림 2. 나노막의 막공분포 측정

3.2 운전결과

그림 3은 A지역 막여과시설의 생산수량 변화의 결과이다. 3개 지역중 A지역은 급수인구 350인으로 다른 지역보다 생산수량이 높게 설계되었다. 시설의 가능시 생산수량은 9.5 L/min으로 시작되었으며 현재는 8.5 L/min를 보이고 있다. 이는 나노막이 가동후 약 6개월(방학기간 제외)이 시간이 경과함에 따라 원수내 유기물 또는 무기물에 의한 막오염(Fouling)으로 판단되어진다.

질산성질소의 원수 농도 변화는 의 경우 11월 초 가장 높게 검출 (24.6 mg/L)되었으며 낮게 검출(11.5 mg/L)된 경우와 비교하여 2배 이상의 편차를 나타내고 있다. 그림 4의 결과는 있듯이 시간대별 원수 및 생산수의 질산성질소 농도 변화와 이에 대한 제거율(removal)을 보여주고 있다. 막여과 처리후 생산수의 수질은 모두 먹는물 수질기준을 만족했으며 질산성질소의 원수 농도가 높아진 A지역 11월 생산수의 농도만이 5 mg/L을 초과했으나 안정적인 제거율을 보이고 있다. 제거율면에서는 약 50~80 %를 보이고 있었으나 원수의 질산성질소 농도가 변화하기 때문에 제거율 보다는 막에 의해 처리후 생산수의 농도를 보는 것이 더욱 정확하다고 사료된다.

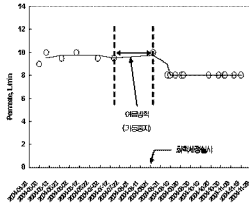


그림 3. 생산수량의 변화

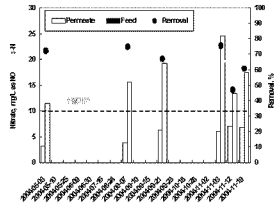


그림 4. 질산성질소 농도 및 제거율 변화

4. 결론

6개월 가동결과 소규모 나노막여과 시스템에 의한 질산성질소의 제거는 효과적이며 먹는물 수질기준을 만족하고 있다. 질산성질소와 같은 음이온은 나노여과막에서 막공에 의한 제거(size exclusion)와 함께 막의 표면전하에 의한 제거(electrostatic repulsion)에 의하여 제거가 가능하다. 가동장소의 특성상 상시가동이 되지 않으며 필요에 따라 수시 또는 장기간 가동(한달 이상)이 중지되는 경우가 발생하므로 이에 따른 막오염에 대비한 막모듈 보존방안이 필요하며 막모듈에 형성된 막오염 물질의 분석 및 제거방안이 앞으로 필요한 연구방향이다.

참고문헌

1. Steven J. Duranccau et al. *Membrane Practices for Water Treatment*, AWWA (2001)
2. 조재원, *멤브레인 공학*, 신광문화사 (2004)
3. Yoon, Y., Amy, G., Cho, J., and Pellegrino, J. *Systematic Bench Scale Assessment of Perchlorate Rejection Mechanisms by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes*, Separation Science and Technology, 39(9), pp 2105-2135 (2004)
4. Childress, A. and Elimelech, M. *Effect of Solution Chemistry on the Surface Charge of Polymeric Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes*, Journal of Membrane Science, 119, pp 253-268 (1996)
5. Wilbert, M.C., Delagah, S., and Pellegrino, J. *Variance Streaming Potential Measurements*, Journal of Membrane Science, 161, pp 247-261 (1999)