생명과학회지
Korean J. Life Science, 7(2), 73-78, 1997

이온교환법에 의한 탈질소공정개발의 기초연구
Ⅰ. 회분식 실험

채용곤 · 이동환 · 김장일 · 윤태경* · 주창식** · 이민규**†

동의대학교 화학과
*동의대학교 화학공학과
**부경대학교 화학공학과

Basic Study for Development of Denitrogenation Process by Ion Exchange
Ⅰ. Batch Experiment

Yong-Gon Chae, Dong-Hwan Lee, Jang-Il Kim, Tae-Kyung Yoon*, Chang-Sik Ju** and Min-Gyu Lee**†

Department of Chemistry, Dongeui University, Pusan 614-714, Korea
**Department of Chemical Engineering, Dongeui University, Pusan 614-714, Korea*
***Department of Chemical Engineering, Pukyong University, Pusan 608-737, Korea*

Abstract

Ion exchange performance to remove nitrate in water was studied using commercially available strong base anion exchange resin of Cl^- type in the batch reactors. Anion exchange resin was more effective than activated carbon or zeolite. With large resin amount or high temperature or low initial concentration, nitrate removal characteristics for a typical gel-type resin was increased. The curves showed the generally accepted selectivity sequence as $SO_4^{2-} > NO_3^- > NO_2^- > HCO_3^-$.

Key words : Anion exchange, ion exchange, ion exchange resin, nitrate removal.

서 론

최근 질산성 질소의 오염이 환경문제와 관련되어 큰 사회적인 문제점으로 대두되고 있다. 질산성 질소로 오염된 폐수로 인하여 강과 하천에서는 부영양화가 일어나 수질을 급격히 악화시키고 있고, 바다에서는 적조현상이 발생하여 양식장과 어민들에게 큰 피해를 주고 있는 실정이다. 뿐만 아니라 점차 많은 시민들이 수돗물을 불신하여 그 대안으로 지하수를 마시고 있는데 환경부의 지하수 오염 실태 조사에 의하면 질산성 질소가 가장 심각한 지하수의 오염물질로 보고되고 있다.

자연계에서 질소화합물의 존재 상태는 동식물의 유기질소가 분해되어 암모니아성 질소(NH_4^+-N)가 생성되고, 이것이 공기중에서 산화되어 아질산성 질소(NO_2^--N)를 경유하여 질산성 질소(NO_3^--N)로 변환되며, 생성된 질산성 질소는 다시 동식물에 흡수되어 생체반응에 의해 유기질소로 순환한다고 알려져 있다. 따라서 정상적인 경우에는 토양이나 물 속에 질산성 질소의 농도가 5g/m³를 넘는 경우

† Corresponding author

가 매우 드물기 때문에 질산성 질소에 의한 수질의 오염은 비료, 축산폐수, 생활폐수 등 인간 및 산업활동에 기인한 것이라고 알려져 있다.

질산성 질소는 일반적으로 인체에서 직접 다른 화합물로 대사되지 않지만 유아의 경우에는 위 속의 박테리아에 의해 아질산성 질소로 환원된다. 이 아질산성 질소는 혈액 중의 산소를 각 조직으로 운반작용을 하고 있는 헤모글로빈에 결합하여 헤모글로빈의 산소운반 능력을 감소시켜 결국 질식에 이르게 하는 소위 청색증(Methemoglobinemia)의 원인물질이라고 알려져 있을 뿐 아니라 아민과 반응하여 발암성 물질로 알려져 있는 N-니트로소 화합물을 생성시키기는 매우 치명적인 물질이기 때문에 세계 각국에서는 수질기준을 정하여 규제를 하고 있다. WHO의 guide line이 10 g/m^{3}이기 때문에 이 값을 채택하고 있는 나라가 많고 우리나라에서도 질산성 질소의 최대허용치를 10g/m^{3}로 규정하고 있다[1].

대량의 음용수를 처리하는 질산성 질소의 제거법으로는 생물학적 탈질법, 이온교환법, 역삼투압법, 전기투석막법 등이 있으나, 경제성, 처리의 효율성, 처리의 편리성 등의 측면에서 이온교환에 의한 처리법이 가장 실용적이며 현실적이라고 할 수 있다[2,3].

일부 선진국에서는 학교, 유치원, 보육원 등에서 소규모의 수처리를 하는 경우나 수도, 공업용수를 포함하는 중규모의 상수원을 확보하고자 할 경우 이온교환수지법이 실용화 되어 있다. 일본의 경우에는 음료수로서의 전용수도, 영농용수도, 식품공장에서의 공업용수의 처리에 용량이 1,500m^3/day 규모인 이온교환법을 이용한 시설이 사용되고 있고, 미국 캘리포니아주에서도 수도시설의 일부로서 이온교환법을 이용한 시설이 가동되고 있다. 지하수나 상수처리에 이온교환 공정을 사용하고 있는 사례로서는 독일의 CARIX공정[4], 영국의 양이온수지와 음이온수지의 혼합에 의한 혼합층 이온교환법[5], Nitracycle공정[6] 등이 알려져 있다.

본 연구는 음이온 교환수지를 이용하여 질산성 질소를 효율적으로 제거할 수 있는 새로운 공정의 개발을 위한 초기 단계의 연구로써 국내 (주)삼양사에서 제조한 Cl^-형 음이온 수지를 사용하여 우선 실제의 상수처리 공정에서 일어날 수 있는 변수인 원수중의 질산성 질소의 초기농도, 수지의 종류, 수지량 및 반응계의 온도 등의 인자에 의한 질산성 질소의 제거 특성을 조사하였으며, 겉보기 활성화에너지를 구하였다.

실험방법 및 재료

본 연구에서 사용한 이온교환수지는 (주)삼양사에서 생

Table 1. Properties of Ion Exchange Rosim Diaion SA 10AP and SA 20AP

Items	Diaion SA 10AP	Diaion SA 20AP
Type	gel, type(Ⅰ)	gel, type(Ⅱ)
Functional group	$-N(CH_3)_3^+$	$-N(CH_3)_2(C_2H_4OH)^+$
Anionic form	Cl^-	Cl^-
Color and appearance	yellow, transparance, spherical	yellow, transparance, spherical
Resin density(g/l)	685	700
Moisture content(%)	43~47	39~44
Ion exchange capacity(meq/ml)	1.3	1.4
Thermal stability	below 80℃	below 60℃
pH range	0~14	0~14
Diameter(mm)	0.35~0.55	0.35~0.55
Particle size range(μ)	1,190~297	1,190~297
DVB content(%)	5	6

산한 두 종류의 Cl^-형 음이온 교환수지로서 겔형태의 강염기성수지 I 형(제품명 Diaion SA 10AP)과 겔형태의 강염기성수지 II형(제품명 Diaion SA 20AP)으로 이들을 건조하지 않고 그대로 사용하였으며 자세한 물성은 Table 1에 나타내었다.

제오라이트, 활성탄 및 KNO_3를 비롯한 $NaHCO_3$, KNO_2, Na_2SO_4 등의 용액 제조 시약과 분석 시약은 시판 화학용 1급 또는 특급 시약을 사용하였다.

실험에 사용한 물은 1차 증류수를 마이크로 필터에 통과시킨 후 다시 초순수 장치를 통과시켜 18MΩ의 초순수 상태로 제조하였고, 여기에 해당되는 정량의 KNO_3를 가하여 질산성 질소 용액을 제조하였다.

이온교환 반응의 속도 실험은 회분식으로 행하였다. 2ℓ의 플라스크 안에 일정 농도의 질산성 질소용액을 1ℓ 넣은 후 여기에 일정량의 이온교환수지를 가하고 교반하면서 일정 시간 간격으로 용액중에 잔류하는 질산성 질소의 농도를 측정하였다. 이 때 반응계의 온도를 일정하게 유지 시키기 위하여 항온조를 사용하였고, 실험은 시간에 따른 농도 변화를 측정하여 평형에 거의 도달하게 한 후 종료하였다.

NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, Cl^-이온의 농도 분석은 미국 Dionex사의 이온 크로마토그래피(DX-300)로 측정하였고 HCO_3^-이온의 농도 분석은 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 적정하여 구하였다.

결과 및 고찰

이온교환수지에 의해 물 속의 질산성 질소가 제거되는 원리는 물속의 질산 음이온(NO_3^-)이 수지의 음이온($R-Cl^-$)과 교환반응에 의해 NO_3^-이온이 이온교환수지쪽으로 이동($R-NO_3^-$)하기 때문이다.

$$NO_3^- + R-Cl^- \rightleftarrows Cl^- + R-NO_3^-$$

이때 물 속에는 질산성 질소가 제거되는 대신에 이온교환수지의 음이온이 대신 들어오게 되는데 OH^-형 음이온 교환 수지를 사용하면 물의 pH가 높아지기 때문에 음용수로 사용하는 물에 대해서는 Cl^-형 수지를 사용하고 있다.

Cl^-형 음이온 교환수지는 스티렌과 디비닐벤젠(DVB)과의 공중합체로 되어 있는 메트릭스에 작용기로 4차 암모늄기[$(CH_2-NR_3)^+Cl^-$]를 가지고 있다. 본 실험에서 사용한 이온교환수지 중에서 Dioaion SA 10AP는 작용기가 NMe_3인 것이며, Diaion SA 20AP는 작용기가 $NMe_2(CH_2CH_2OH)$인 것이다 (Fig. 1).

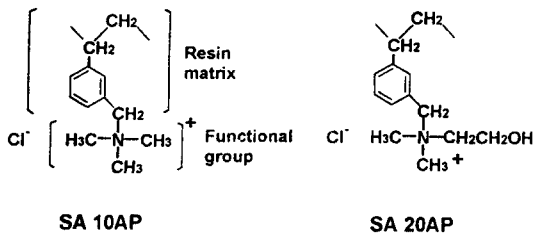

Fig. 1. Structure of Cl^- form anion resin.

물 속에서 이온교환수지와 NO_3^-의 상호작용을 검토하기 위하여 30℃에서 25g/m³ 농도의 질산성 질소용액 1ℓ에 대하여 각각 2g의 이온교환수지를 사용하여 이온교환수지의 종류에 따른 질산성 질소의 제거능을 같은 양을 사용한 활성탄, 제올라이트와 함께 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

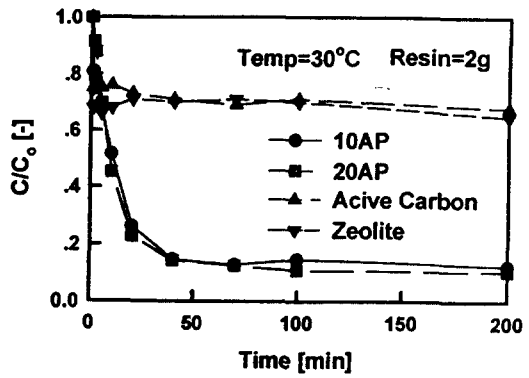

Fig. 2. Concentration profile with varying materials in batch reactor.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 실험에 사용된 두 종류의 이온교환수지 즉, Diaion SA 10A P와 Diaion SA 20 AP의 질산성 질소 제거능은 서로 거의 비슷한 정도로 약 80% 이상의 제거능을 나타내었으며, 이는 약 30%의 제거능을 나타내는 활성탄이나 제올라이트에 비해 월등히 우수한 것으로 나타났다. 그 원인은 질산성 질소의 제거 메카니즘이 다르기 때문인데 이온교환수지에 의한 질산성 질소

의 제거는 음이온 교환반응에 의해 진행되는 반면에, 양이온 교환반응은 가능하나 음이온 교환반응이 불가능한 제올라이트는 활성탄과 함께 흡착에 의해 이루어지기 때문으로 질산성 질소의 제거에는 흡착이 효율적인 방법이 되지 못한다는 사실을 시사하고 있다. 따라서 본 연구에서는 이온교환수지로서 성능이 비슷하면서 구조가 간단하고 일반적으로 많이 사용되고 있는 Diaion SA 10AP를 선택하여 질산성 질소의 제거에 영향을 미치는 수지량, 원수의 농도, 반응온도를 변수로 하여 검토하였다.

Fig. 3은 Diaion SA 10AP 수지를 사용하여 온도 30℃, 질산성 질소의 농도가 25g/m³인 실험 용액 1ℓ에 대하여 이온교환수지의 양을 달리하였을 경우의 영향을 살펴본 그림이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 이온교환수지의 양이 많아질수록 질산성 질소의 제거율이 높아지며, 이온교환수지 1g당 약 12mg의 질산성 질소를 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

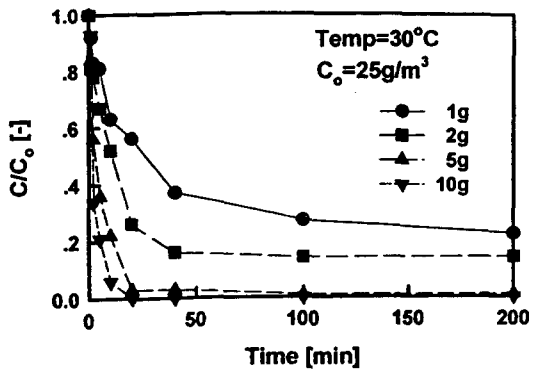

Fig. 3. The effect of resin amount on concentration profile in batch reactor.

Fig. 4는 원수중에 함유된 질산성 질소의 초기농도의 변화가 제거능에 미치는 영향을 살펴본 것으로써 30℃에서 Diaion SA 10AP 수지 2g을 사용하여 질산성 질소의 초기농도를 10, 25 및 50g/m³으로 변화시킴에 따라 반응 개시후 일정한 시간 간격으로 시료를 2ml씩 채취하여 그 농도를 분석하여 그림과 같이 용액의 농도를 초기농도로 나눈 값(C/Co)을 시간의 함수로 나타내었다. 원수중의 질산성 질소 농도가 높을수록 질산성 질소의 제거 효율이 낮아지는 사실을 확인할 수 있었다.

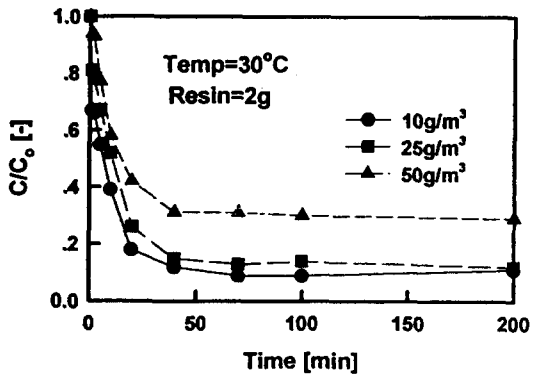

Fig. 4. The effect of initial solution concentration on concentration profile in batch reactor.

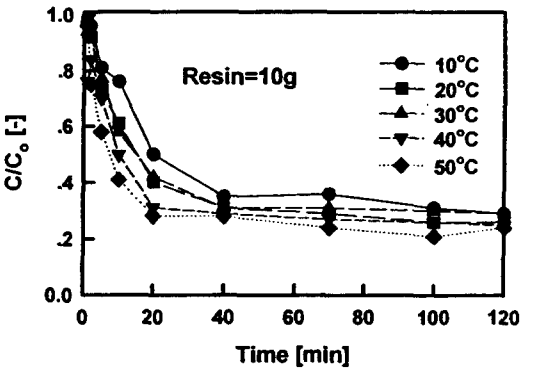

Fig. 5. The effect of temperature on concentration profile in batch reactor.

질산성 질소의 제거에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위하여 반응온도를 10℃에서 50℃까지 변화시킴에 따른 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 온도가 높아질수록 질산성 질소의 제거효율이 증가함을 알 수 있었다. 이온교환수지에 의한 질산성 질소의 제거는 음이온 교환반응에 의해 진행되는데, 이온교환 반응은 공유결합성 물질의 치환반응과는 다르게 결합이 절단되거나 또 새로운 결합이 생성되는 과정이 없기 때문에 활성화에너지가 매우 낮아서 반응이 순간적으로 끝난다고 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 알 수 있듯이 반응이 평형에 도달하는데는 약 20분 정도의 시간이 소요되며, 온도효과까지 관찰되고 있다. 이러한 사실은 이온교환수지의 음이온(Cl^-)과 물 속에 용해되어 있는 NO_3^- 이온 사이의 반응이 균일

계 상태에서 진행되지 못한 이유에서 비롯된 것으로 NO_3^- 이온이 수지내에 침투하여 확산해 나가는 과정이 반응속도의 속도결정 단계가 되기 때문으로 생각된다.

이온교환 반응속도는 반응온도 및 수지량의 증가에 따라 증가하므로 온도변화에 따른 겉보기 반응속도상수에 대하여 Arrhenius관계식을 Fig. 6에 도시하였다. 이 그림에서 직선의 기울기로부터 구한 활성화 에너지는 34.52kJ/mol이었다.

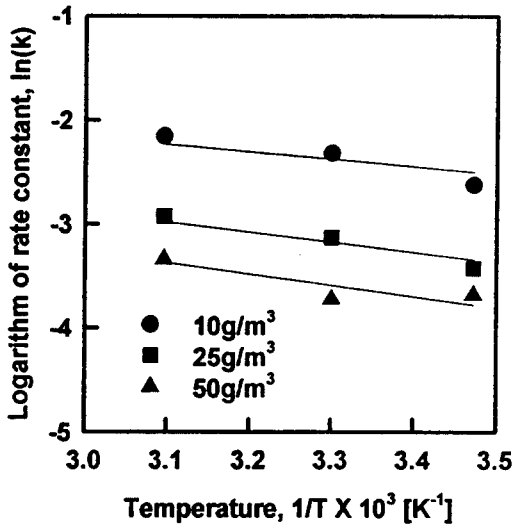

Fig. 6. Arrhenius plots of apparent reaction constant for ion exchange by SA 10AP.

질산성 질소의 선택성이 높은 이온교환 수지를 사용하더라도 이들 이온교환 수지는 처리수 중에 존재하는 다른 음이온들의 영향, 특히 황산 이온의 영향을 매우 받기 쉬워 처리 용량이 감소하는 등의 결점도 가지고 있다. 따라서 처리수 중에 존재하는 다른 음이온들의 영향을 살펴보기 위하여 SO_4^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, HCO_3^-를 당량비(각각 1meq/ℓ)로 혼합한 경우의 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보여 지는 바와 같이 음이온에 대한 이온교환 수지의 선택성은 SO_4^{2-}〉NO_3^-〉NO_2^-〉HCO_3^-로써 이온가 수가 높은 이온일수록 선택성이 증가하고 같은 이온가인 경우에는 원자번호가 클수록 그리고 수화반경이 작을수록 선택성이 증가하였다. 이와 같이 선택성의 순서에 따라서 질산 이온보다 선택성이 높은 황산이온 등이 공존하게 되면 질산 이온보다 우선적으로 황산 이온이 교환수지내의 염소 이온과 교환되기 때문에 유효 질산성 질소 제거 능력을 저하시키는 원인이 될 수 있다.

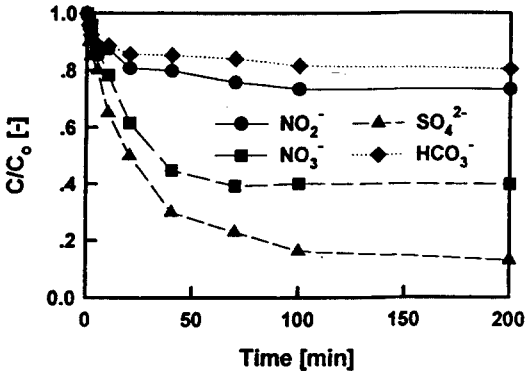

Fig. 7. Concentration profile for mixed ions.

요 약

시판되고 있는 강염기성 Cl^-형의 음이온 교환수지를 사용하여 회분식 질산성 질소 제거 실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

수지의 종류에 따라 제거특성은 달랐다. 수지의 량이 많을수록, 계의 온도가 높을수록 질산성 질소의 제거효율은 높아졌다. 원수의 농도는 낮을수록, 원수의 공급유속은 느릴수록 질산성 질소의 제거효율이 좋았다. 음이온에 대한 겔형 이온교환수지인 SA 10AP의 선택성은 SO_4^{2-}〉NO_3^-〉NO_2^-〉HCO_3^-로써 이온가 수가 높은 이온일수록 선택성이 증가하고 같은 이온가인 경우에는 원자번호가 클수록 그리고 수화반경이 작을수록 선택성이 증가하였다.

참 고 문 헌

1. WHO : *Health Hazards from Nitrate in Drinking Water, Report on a WHO Meeting*, pp. 5−9, Copenhagen (1984).
2. Clifford, D. and Liu, X. : Ion Exchange for Nitrate Removal, Research and Technology, *Journal AWWA*, 135(1993).
3. Van Der Hoek, P. J. and Klapwijk, A. : A Nitrate Removal from Groundwater, *Water Res.*, 21, 989(1987).
4. Hoell, W. H. : *CARIX Process-A Novel Approach to Desalination by Ion Exchange*, pp. 27−313, Edited by

Sengupta, A. K., Ion Exchange Technology, Technomic Publishing Co. (1995).
5. Harries, R. R. : *The Role of pH in Ion Exchange Kinetics, Ion Exchange for Industry*, Edited by Streat, M., Ion Exchange, Ellis Horwood Limited, Chichester, England (1988).
6. Deguin, A., Perot, J. and Nauleau, F. : Nitrate Removal by Ion Exchange with Nitracycle Process, *Water Supply*, **19**(3), 161(1992).