

한국환경농학회지 제16권 제2호(1997)  
Korean Journal of Environmental Agriculture  
Vol. 16, No. 2, pp. 193~198

## 이온교환수지를 이용한 농·어촌 지하수중의 질산이온 제거

권순국·유명진<sup>1)</sup>·정태명<sup>2)</sup>·김민석<sup>1)</sup>

서울대학교 농공학과, <sup>1)</sup>서울시립대학교 환경공학과, <sup>2)</sup>영동전문대학 환경관리과

### Nitrate Removal in Rural Groundwater Using Ion Exchange Resin

Soon-Kuk Kwun, Myong-Jin Yu<sup>1)</sup>, Tae-Myung Jung<sup>2)</sup> and Min-Seok Kim<sup>1)</sup>(*Depart. of Agricultural Engineering, Seoul National University*; <sup>1)</sup>*Depart. of Environment Engineering, Seoul City University*; <sup>2)</sup>*Depart. of Environment Management, Yongdong Junior College*)

**Abstract :** The purpose of this study was to find out a suitable resin to remove NO<sub>3</sub>-N from groundwater. Four different commercial resins differentiated by type, porosity and nitrate selectivity were used to compare the performance of nitrate removal. Gel type, Type 2 anion exchange resin was preferable when anion concentration of raw water was low. But efficiency of this resin decreased as flow rate increased. However, macroporous type resins were not affected by increasing flow rate. Macroporous resins were preferable when anion concentrations in raw water were high and high flow rate was proposed. And the general type resin showed better efficiency when sulfate concentrations were low. However the nitrate selective resin had better efficiency in treating raw water of high sulfate concentration. From the results, it may be drawn that nitrate selective resins are preferable to general type when a sulfate concentration in groundwater is over 50mg/ℓ.

**Key words :** groundwater, resin, nitrate selective resin, anion exchange resin, gel, macroporous.

## 서 론

상수원의 90% 이상을 지표수에 의존하고 있는 가운데 최근 지표수의 오염도가 증가함에 따라 국민들의 수도수에 대한 불신이 점차 증가하는 추세를 보이고 있으며 수질정도가 더욱 악화된 남부지역에서는 그 정도가 더욱 심각하다. 우리나라 수자원 확보를 주도해온 댐 건설 및 하천취수 등의 지표수 자원의 개발은 개발적지의 부족, 과다한 수물 및 보상비용, 수질오염현상 등으로 인하여 양적인 면에서도 한계에 달할 전망이다.<sup>1,2)</sup>

한국 수자원공사 통계자료에 의하면 우리나라의 용수수급은 1996년까지 여러개의 댐 건설을 가정하여 용수공급능력이 용수수요량을 감당할 수 있을 것으로 추정하고 있으나 2001년도에 가서는 전국의 총 용수 수요량이 330 억톤으로 지표수원에 의한 공급이 용수수요를 따라가지 못할 것으로 조사되었다. 따라서 지표수의 질적, 양적인 문제에 능동적으로 대처하기 위해서는 대체 용수원의 개발이 시급한 실정이며, 현 시점에서는 개발 가능량이 연간 약 130~140억 톤에 이르는 지하수를 개발하는 방법이 최적의 대안으로 검토되고 있다.

지하수는 지하의 지층이나 암석사이의 빈틈을 채우고 있는 물로서 그 근원은 강수이다. 지하수는 지표수와 직결되는 함양원으로서 일반적으로 수질이 양호하고, 연중수온과 수량이 비교적 안정되어 있어서 특별한 처리없이 음용수로

이용될 수 있다. 또한 지하수는 자연적으로 재충전되는 유용한 자원이므로 용수부족 및 오염 등의 물문제에 처한 우리에게 질적, 양적으로 중요한 위치를 차지하게 되었다.<sup>3,4)</sup> 그러나 최근 도시에서는 인구집중화에 따른 하수나 분뇨에 의해, 그리고 농어촌에서는 비료의 과다사용 및 지하수의 무분별한 개발로 질적인 면에서도 위협을 받고 있는 실정이다.<sup>5,6)</sup>

질산성질소의 농도는 현행법상 10mg/ℓ이하가 되도록 음용수 수질기준으로 정해져 있으며 이 성분은 인체에 대한 유해성이 큰 것으로 알려져 있다. 질산이온으로 오염된 물을 마시면 소화기관에서 아질산이온으로 환원되어, 유아에게 특히 치명적으로 알려진 청색증(Methemoglobinemia)현상을 유발한다. 또한 질산이온 및 아질산이온은 유력한 발암물질로 알려진 N-nitroso 화합물을 형성하는 잠재력을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다.

질산이온은 일반적으로 정수 상수도 처리시설로는 제거되지 않기 때문에 음용수로부터 질산이온을 제거하기 위한 화학적 응집, 연수화, 화학적 환원, 생물학적 탈질산화, 이온교환수지, 역삼투, 전기투석 등이 연구되어 왔는데 화학적 응집과 침전으로는 질산이온의 높은 용해성 때문에 적용이 어렵고, 화학적 환원은 화학약품의 첨가로 인한 부수적인 문제가 뒤따르기 때문에 실용화하는데는 한계가 있다. 실용화되어 운전되고 있는 것으로는 생물학적 탈질산화와 이온교환수지가 있는데 생물학적 탈질산화는 초기 투자비가 많이

들고 운전이 어려우며 정화후 질소가스를 처리하기 위하여 후속 폭기처리가 필요하며 미생물을 소독하기 위해 많은 양의 소독제가 필요하다. 이온교환수지는 처리수중의 염분 농도의 증가와 재생배출수 중에서 과잉의 질산이온과 염분 농도가 자연수계로 배출되는 문제가 뒤따르지만 단순하고 효과적이며 상대적으로 비용이 적게 들기 때문에 소규모의 용수를 필요로 하는 농·어촌 지역에서는 이온교환수지 공정으로 질산이온을 제거하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

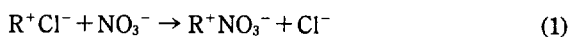
따라서, 본 연구는 농·어촌 지역의 지하수내 주요염물 질인  $\text{NO}_3^-$ 를 처리대상으로, 이온교환수지를 사용하여 지하수 수질 및 운전조건에 따른 적절한 수지를 찾는 데 그 목적이 있다.

## 이론적 배경

이온교환수지는 용액속에 포함되어 있는 이온들을 수지로 흡수시키거나 물속에 있는 이온과 수지안에 있는 이온이 같은 당량으로 교환되는 것을 의미한다. 화학적인 공정에 있어서 이온교환수지는 크게 세 가지로 용액안에 있는 독성이온을 비독성이온으로 대체시키는 것, 용액안에 포함되어 있는 여러 이온들을 수지에 대한 친화력에 의해 분리시키는 것, 양이온 수지( $\text{H}^+$ 이온의 형태)와 음이온 수지( $\text{OH}^-$ 이온의 형태)의 조합에 의해 제거하는 것이 있다.

일반적으로 양이온 교환수지는 일종의 고체상으로 수지 모체에 결합되어 있는 활성기가 Sulfone 산기와 같이 강전해질인 것을 강산성이라고 하고, Carboxyl기와 같이 약전해질이 부가되어 있는 수지를 약산성이라고 한다. 동일하게 제 4급 암모늄기를 가진 음이온 교환수지는 강염기성이고 염기도의 정도에 따라 염기도가 강한 것이 Type 1수지이고 염기도가 떨어지는 것이 Type 2수지이다. Type 1수지는 Type 2수지에 비하여 음이온에 대한 선택성은 높지만 재생하기가 어렵고 전반적인 이온교환 효율이 떨어지는 반면 Type 2수지는 음이온에 대한 선택성은 낮지만 이온교환능력이 높고 재생이 용이하다. 처리수의 체류시간은 수지의 공극에 따라 좌우되는데, 수지 알갱이 안쪽에 channel이 형성된 수지를 macroporous 수지라 하며 자연적인 공극을 가진 수지를 gel 수지라 한다. 수지 공극의 직경은 macroporous 수지는 100nm 이고 gel 수지는 1nm정도이다. macroporous 수지는 물리적 강도와 삼투압에 대하여 저항력이 강하고, 이온교환이 빠르기 때문에 높은 농도와 빠른 유속으로 처리할 때 유리하며 내구년한이 gel 수지보다 길다.<sup>7)</sup> 질산이온을 제거하기 위해 사용되는 수지는 강염기성 수지로 일반적으로 염기도가 약한 Type 2수지보다는 Type 1수지를 사용한다.

질산이온이 제거되는 반응은 식 (1)과 같다.



이 반응은 경도성분의 흡착과 같은 원리에 의하여 염소이온보다는 질산이온이 보다 강하게 수지에 결합하는 성질을 이용하는 것이다. 수지의 선택성은  $\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{OH}^-$  순으로 질산이온 보다는 황산이온 쪽이 크므로 원수의 황산이온이 높으면 질산이온의 이온교환능력은 감소한다.<sup>8,9)</sup>

그러나 최근에는 인위적으로 질산이온 선택성을 높인 수지가 개발되어 황산이온 농도가 높은 지하수의 질산이온 제거에 효율적이다.<sup>10~13)</sup>

재생동안에는 식 (1)의 반응이 역방향으로 진행된다. 소비된 수지에서 질산이온을 완전히 제거시키는 데는 화학양론적으로 요구되는 염소의 3~10배 양이 필요한데 이것은 대부분의 음이온 교환수지가 염소이온에 비해서 질산이온을 더 선호하기 때문이다.<sup>14)</sup> 그래서 재생제인 NaCl 농도가 높을수록 재생액의 양과 재생시간은 줄어들지만 그 만큼 반응되지 않고 유출되는 NaCl 양이 많아져 재생폐수의 염분 농도가 높아지므로 재생폐수에 의한 2차오염의 가능성이 높아진다.

## 재료 및 방법

실험방법은 농·어촌 지역에 적용하는데 적합한 수지를 찾기 위하여 2가지 방법으로 나누어서 실험하였다. 첫 번째는 농·어촌 지역중의 하나인 경기도 북하천 유역 지하수를 채취, 수질을 분석하여 실제 지하수내의 음이온 농도와 실험수의 음이온 농도가 같도록 수돗물로 실험수를 조제하여 실험하였다. 두 번째는 황산이온 농도가 다소 높은 실질적인 지하수를 서울시립대학내에서 채취하여 실험원수로 사용하였다.

실험에 사용된 원수는 탁도 유발물질등 다른 원인에 의해 수지가 오염되는 것을 막기 위해 이온교환수지에 주입하기전 모래여과지로 여과하였다.<sup>15)</sup>

### 황산이온 농도가 낮은 경우

실험장치는 직경 8cm, 높이가 150cm인 경질 유리관 4개로 Fig. 1과 같이 제작하였으며, 수지형태와 공극이 다른 4종류의 수지를 사용하였다.

Table 1은 실험에 사용된 수지형태와 공극을 나타낸 것이다.

Table 1. Type and porosity of resin.

Resin	Type	Porosity
SA-10A	1	gel
SA-20A	2	gel
IRA-900	1	macroporous
IMAC HP-555	1	macroporous

4가지 수지중 IMAC HP-555는 질산이온에 대한 선택성

계수를 높은 수지로서 다른 세가지 수지와 비교할 수 있고, SA-20A는 Type 2수지로서 Type 1수지와 비교하기 위해서 사용하였으며, 공극에 따른 제거효율을 보기 위하여 gel 형태와 macroporous 형태를 사용하였다.

운전방법은 4개의 칼럼을 동일조건하에서 운전시키며, 수지층의 높이를 10cm, 20cm, 50cm로 변화시키고 운전속도는 15~50 BV/hr로 변화시키면서 실험하였다. 실험에 사용된 원수는 연구대상 지역의 음이온 수준에 맞추기 위하여 수도물에 질산이온 15mg/l, 황산이온 3mg/l, 염소이온 14mg/l를 주입하여 제조하였다.

Table 2는 농·어촌 지역 지하수와 실험에 사용된 원수의 음이온 농도를 나타낸 것이다.

Table 2. Anion water quality of rural groundwater and synthetic water. (mg/l)

Item	NO <sub>3</sub> -N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
groundwater	16.5	13	27
Tap water	1.5	11	13
Synthetic groundwater	15~18	11~15	25~30

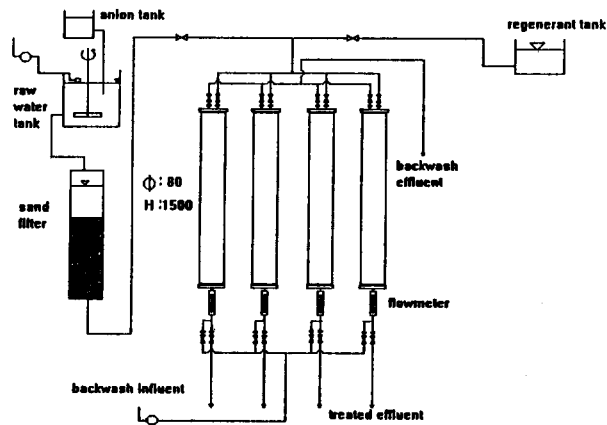


Fig. 1. Schematic flow diagram of pilot scale process.

Table 3. Anion water quality of groundwater and synthetic groundwater.

Item	NO <sub>3</sub> -N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Groundwater	11 mg/l	50.5 mg/l	15.3 mg/l
Synthetic groundwater	20 mg/l	50.5 mg/l	15.3 mg/l

**황산 이온농도가 다소 높은 경우**

직경 3cm, 높이 100cm인 경질 유리관을 제작, 실험에 사용하였고 사용된 수지는 질산이온 선택성 수지인 IMAC HP-555와 일반적인 강염기성 이온교환수지인 IRA-900을 사용하여 질산이온 제거효율을 비교하였다. 실험방법은 수지량과 통수유속을 변화시키면서 질산이온의 제거효율을 관찰하였다. 질산이온 선택성 수지의 공극형태가 macroporous 형태이기 때문에 같은 공극 형태인 IRA-900을 사용

하였다. 사용된 지하수는 서울시립대학교 내에 개발한 지하수를 사용하였으며 지하수의 질산이온 농도가 낮아서 KNO<sub>3</sub>로 질산성 질소 농도를 20mg/l로 맞추어서 실험하였다. Table 3은 지하수와 실험에 사용된 원수의 음이온 수질자료이다.

**결과 및 고찰**

**황산이온농도가 낮은 경우**

수지층 높이를 10cm, 통수유속을 40BV/hr로 했을 때, 공극형태가 macroporous인 것이 gel 형태보다 효율이 낮은 것으로 나타났다. 수지층 높이를 20cm, 통수 유속을 15, 30, 40BV/hr로 했을 때도, gel 형태가 효율이 좋은 것으로 나타났다. 그러나 통수유속을 빠르게 할수록 gel 형태는 효율이 떨어지는 반면 macroporous 형태는 큰 변동이 없는 것으로 나타났다.

이론적 고찰에서 언급되었듯이 macroporous수지는 높은 농도 및 빠른 유속으로 처리할 때 유리하다. 그러므로 실험에 사용된 실험원수의 음이온 농도가 낮기 때문에 적용가능한 수지는 macroporous 보다는 gel 형태의 수지가 바람직할 것으로 판단된다. macroporous 수지인 IRA-900과 IMAC

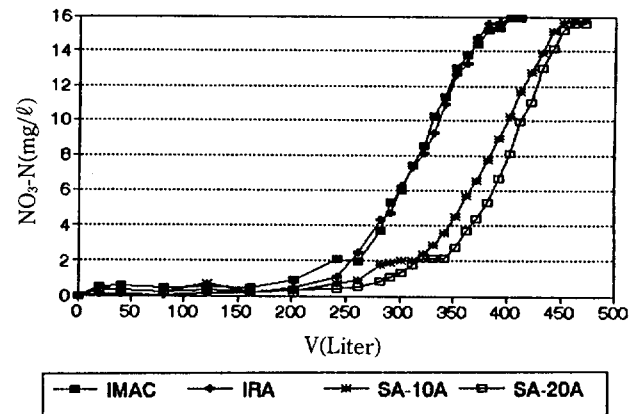


Fig. 2. NO<sub>3</sub>-N breakthrough profile at resin height 10cm and 40BV/hr.

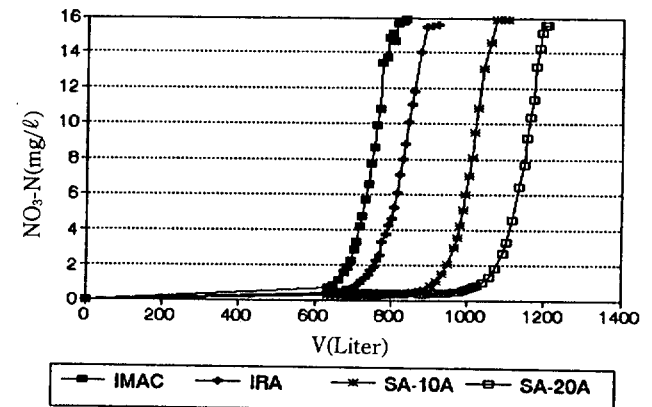


Fig. 3. NO<sub>3</sub>-N breakthrough profile at resin height 20cm and 15BV/hr.

HP-555를 비교해 보았을 때 질산이온 제거효율은 큰 차이는 없었다. 이러한 이유는 IMAC HP-555 수지는 질산이온 선택성 수지이나 처리수의 황산이온 농도가 낮아 영향이 적었기 때문일 것으로 판단된다.

Fig. 2~7은 수지층 높이 및 처리유속별 질산성 질소 파과 곡선을 나타낸 것이다.

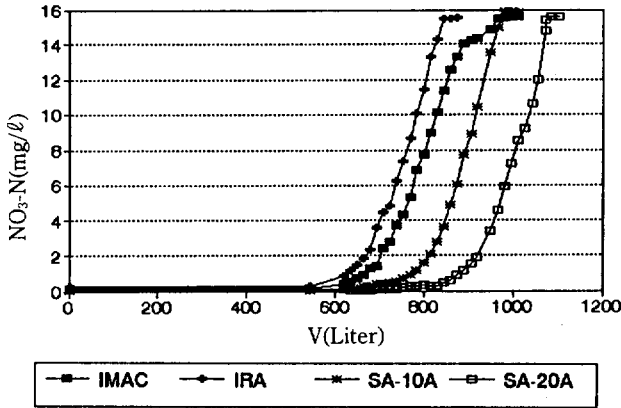


Fig. 4. NO<sub>3</sub>-N breakthrough profile at resin height 20cm and 30BV/hr.

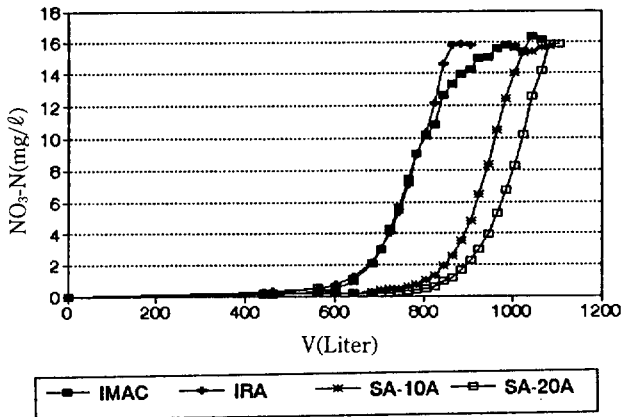


Fig. 5. NO<sub>3</sub>-N breakthrough profile at resin height 20cm and 40BV/hr.

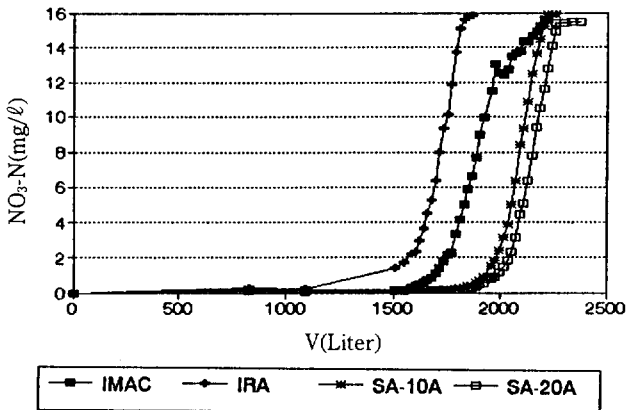


Fig. 6. NO<sub>3</sub>-N breakthrough profile at resin height 50cm and 15BV/hr.

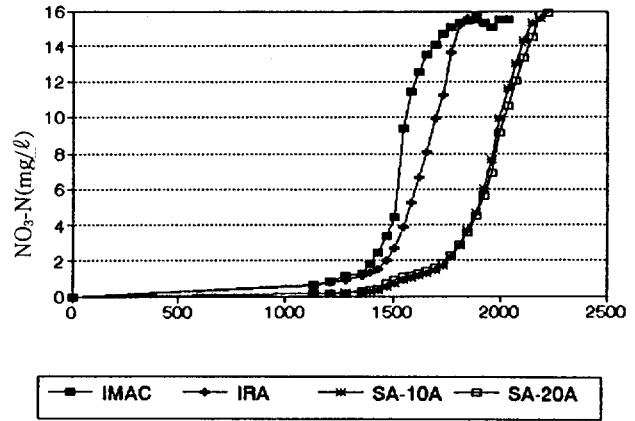


Fig. 7. NO<sub>3</sub>-N breakthrough profile at resin height 50cm and 30BV/hr.

실험결과에 의하면 비교적 효율이 좋은 수지는 Type 2이며 gel 형태인 SA-20A로 나타났다. SA-20A를 사용하여 얻은 실험결과로 동력학적 접근법을 사용하여 Table 4와 같은 결과를 얻었다.

Table 4. Results of SA-20A by kinetic approach equation.

Resin height	Flow rate (BV/hr)	$k_1$ (ℓ/hr·g)	$q_0$ (g/g·resin)	Resin volume* (ℓ)
20cm	15	33.387	0.0268	219.8
20cm	30	44.853	0.0236	248.6
20cm	40	54.146	0.0234	250.1
50cm	15	42.186	0.0203	289.3
50cm	30	44.636	0.0186	315.5

\*Required for flow rate of 35m<sup>3</sup>/day and breakthrough time of 7days.

Table 4의 자료를 얻기 위해 사용한 식은 Thomas의 유도식에 기초한 동력학 방정식으로 식 (2)와 같다.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1(q_0M - C_0)V}{Q}}} \quad (2)$$

여기서

- C : 유출수 농도
- C<sub>0</sub> : 유입수 농도
- k<sub>1</sub> : 반응상수
- q<sub>0</sub> : 이온교환 용량
- M : 수지의 질량(건조상태)
- V : 통과한 누가유량
- Q : 통과유량

윗식을 정리한 후 양변에 ln을 취하면 식 (3)과 같다.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_1q_0M}{Q} - \frac{k_1C_0V}{Q} \quad (3)$$

위의 식으로부터  $y = bx + a$  형태의 직선을 얻기 위하여

$$Y = \ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right), \quad x = V \text{로 하면}$$

$$b = -\frac{k_1 \cdot C_0}{Q}, \quad a = \frac{k_1 \cdot q_0 \cdot M}{Q}$$

로 치환하여  $k_1$ 과  $q_0$ 값을 산출할 수 있다.

Table 4에 나타낸 수지량은 일 처리유량을  $35\text{m}^3$ , 재생 간격을 7일로 하였을 때 칼럼당 필요한 수지량을 부피로 환산한 값이다. Table 4로부터 식 (4)를 얻을 수 있었다.

$$\log q_0 = a \log V + b \log H + C \quad (4)$$

여기서,  $q_0$  = 이온교환 용량 (g/g수지)  
 $V$  = 통과유속 (cm/hr)  
 $H$  = 수지층 높이 (cm)  
 $a, b, c$  = 상수

다중회귀분석을 통해 식 (5)를 얻었고

$$\log q_0 = -0.14 \log V + 0.148 \log H - 1.04 \quad (r=0.99) \quad (5)$$

같은 방법으로 식 (6)을 도출하였다.

$$\log M = 0.135 \log V + 0.151 \log H + 1.814 \quad (r=0.99) \quad (6)$$

여기서,  $M$  = 수지량( $\ell$ )

**황산이온 농도가 다소 높은 경우**

원수의 황산이온 농도가 다소 높은 지하수를 이용하여 macroporous 형태의 일반수지와 질산이온 선택성 수지를 사용하여 비교하여 보았다. 각 통수유속별 파과곡선을 나타낸 것이 Fig. 8~10이다. Fig. 8~10에서 보듯이 큰 차이는 아니지만 질산이온 선택성 수지인 IMAC HP-555수지가 일반수지인 IRA-900보다 늦게 파과가 일어나는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 황산이온 농도가 높을수록 질산이온 선택성 수지가 일반수지보다 질산이온 제거 효율이 더욱 클 것으로 판단된다.

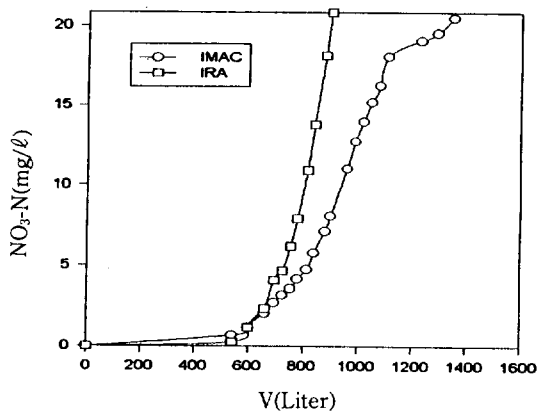


Fig. 8.  $\text{NO}_3\text{-N}$  breakthrough curve at 30BV/hr.

Fig. 11은 6% NaCl 농도와 6BV/hr로 재생시킬 때 재생

유출수 중의 질산성 질소 농도를 나타내고 있다. 재생효율은 IRA-900이 좋은 것으로 나타났는데 이러한 이유는 IMAC HP-555는 수지의 질산이온 선택성을 강화시켰기 때문으로 판단된다.

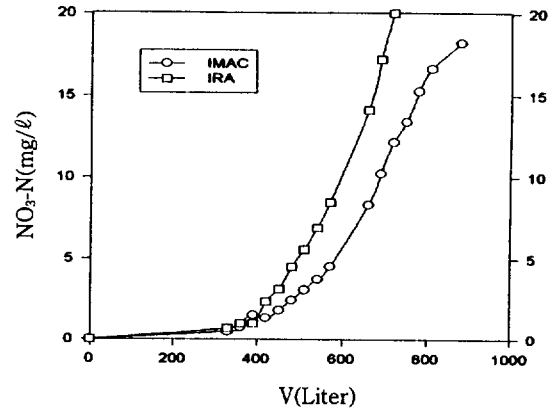


Fig. 9.  $\text{NO}_3\text{-N}$  breakthrough curve at 45BV/hr.

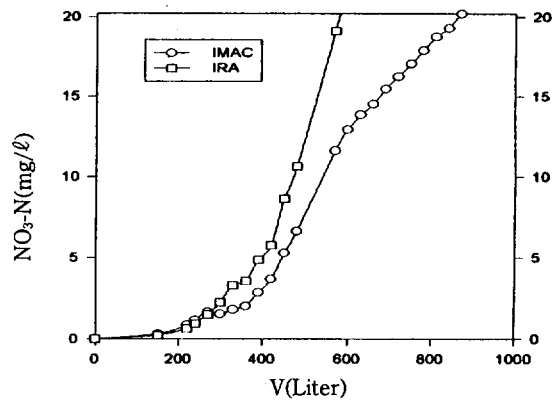


Fig. 10.  $\text{NO}_3\text{-N}$  breakthrough curve at 60BV/hr.

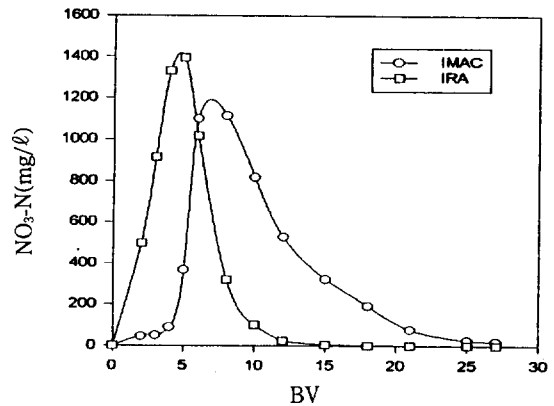


Fig. 11.  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration of regenerant effluent at 6BV/hr.

**요 약**

본 연구에서 얻을 수 있었던 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 황산이온 농도를 포함해 원수의 음이온 농도가 낮은 경우 질산이온을 효율적으로 제거하기 위해 사용가능한

수지는 일반적으로 사용되는 Type 1수지보다도 공극 형태가 gel 형태인 Type 2수지를 사용하는 것이 적절할 것으로 판단된다. 그러나, 음이온 농도가 높은 지하수나 빠른 유속으로 처리할 경우 공극형태가 macroporous 인 것이 유리할 것으로 판단된다. 또한, 원수의 황산이온 농도가 낮은 경우에는 같은 macroporous 형태의 수지라도 IRA-900 같은 일반 형태의 수지가 질산이온 선택성 수지보다도 효율이 좋은 것으로 나타났다.

2. Type 2 수지를 사용하여 얻은 자료로 동력학적 접근 방식에 적용하여 얻은 결과를 다중회귀분석한 결과 다음과 같은 식을 도출할 수 있었다.

$$\log q_e = -0.14 \log V - 0.148 \log H - 1.04 \quad (r=0.99)$$

$$\log M = 0.135 \log V + 0.151 \log H + 1.814 \quad (r=0.99)$$

3. 황산이온 농도가 다소 높은 지하수를 처리할 때는 일반형태인 IRA-900보다도 질산이온 선택성 수지인 IMAC HP-555 수지가 효율이 좋은 것으로 나타나 원수의 황산이온 농도가 50mg/l 이상일 경우에는 질산이온 선택성 수지를 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. 건설교통부, (1995). 지하수 조사년보.
2. 한국수자원공사, (1993). 지하수자원 기본조사 보고서.
3. 한국건설기술연구원, (1994). 지하수 음용화 기술개발.
4. 한국건설기술연구원, (1995). 지하수내 유해물질 처리 장치 개발.
5. 농림수산부, 농어촌진흥공사, (1994). 농어촌 용수 환경관리에 관한 연구(III), 94-05-16.
6. 농어촌진흥공사, (1994). 지하수 개발과 농어촌용수.
7. Reynolds, T.D., (1988). Unit operation and process in Environmental Engineering, Books/Cole Engineering Division.
8. 신의성, 김재건, (1992). 수처리 공학, 동화기술.
9. van der Hoek, J.P., van der Ven, P.J.M. and Klapwijk, A., (1988). Combined ion exchange/biological denitrification for nitrate removal from ground water under different process conditions, *Wat. Res.*, 922(6) : 679~684.
10. Roam and Haas, (1995). Nitrate removal from potable water by ion exchange : The performance of IMAC HP 441 and IMAC HP 555.
11. van der Hoek, J.P., van der Hoek, W.F. and Klapwijk, A., (1988). Nitrate removal from groundwater : Use of a nitrate selective resin and a low concentrated regenerant, *J. Water, Air and Soil Pollut.*, 37 : 41~53.
12. Lauch, R.P. and Guter, G.A., (1986). Ion exchange for the removal of nitrate from well water, *J. AWWA*, 78 (5) : 83~88.
13. van der Hoek, J.P. and Klapwijk, A., (1987). Nitrate removal from ground water, *Wat. Res.*, 21(8) : 989~997.
14. de Dardel, F., Roam and Haas and Arden, T.V., (1987). Ion exchange : Principles and applications, *Encyclopedia of Technical Chemistry*, Vol. A14 : 393~459.
15. 조순행, 김기철, 오종식 (1996). 지하수에 함유된 무기물 처리(II) : 이온교환수지를 이용한 중금속 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 처리, *대한환경공학회지*, 18(3) : 333~347.