

질산 제거 및 재이용 기술

*심상준, 이경희, 조영상
한국과학기술원 청정기술연구센터

Nitrate Removal and Recycling Technique

*Sang Jun Sim, Kyung Hee Lee and Young Sang Cho

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Engineering, Seoul 136-791, Korea

Nitrate contamination in surface water and ground water have increased in Korea. This trend has raised concern because nitrates caused methemoglobinemia in infants. To remove nitrates from waters, various purification processes including ion-exchange, biological denitrification, and chemical denitrification are currently in use for the treatment of water. However, little economically advantageous process exists for the industrial scale treatment of effluents highly polluted with nitrates. A new process has been developed for nitrate and other salts removal from polluted waters. Alumina cement and lime served as precipitating agents to remove nitrate with stirring at basic pH. Decreasing alumina content in alumina cement result in a increasing in nitrate removal yield. Stable removal of nitrate(1000mg/L) was readily achieved by two-stage removal process.

서론

질소는 농촌 지역의 가장 흔한 오염원이다. 질소가 비료, 폐기물 또는 죽은 식물의 형태로 토양에 적용되면 수많은 화학적, 물리적, 생물학적 과정을 통해 질산의 형태로 지하수로 이동된다. 질산은 지표수의 수질문제의 주범이기도 하다. 고농도의 질산은 특히 영아(infant)에 치명적일 수 있다. 이른바 'Methemoglobinemia'라는 이 병은 식수에 질산이 과다하게 들어있는 경우 혈액 속의 헤모글로빈이 메테로글로빈으로 변환되어 산소를 운반할 수 없어 심하면 목숨까지 위협한 상황이 된다. 성인의 경우 효소의 작용으로 이 반응이 억제되나 유아의 경우 이 효소가 충분치 못해 문제가 된다.

높은 질산 농도는 낮은 질산 수원에 의한 희석으로 그 농도를 낮출 수 있다. 그러나 낮은 질산 농도의 수원 이용이 어려울 경우 질산 제거가 필요하다. 질산 제거에 그 동안 이용되어 온 기술은 이온교환법, 생물학적 탈질, 화학적 환원, 역삼투압법, 전기투석법 등이 있다. 이 중에서 가장 현실적이고 대규모 정수처리에 이용할 수 있는 공정은 이온교환수지법

과 생물학적 탈질공정이다. 그러나 두 공정 모두 심각한 단점을 가지고 있다. 그 중에서도 이온교환수지법은 비용면에서 가장 우수하나 농축된 부산물의 처리에 한계가 있어 해안 지역이나 부영양화 가능성이 없는 지역에서만 가능한 방법이다. 또한 염을 다량 첨가해야 하기 때문에 운전비용이 많이 들고 수질자체의 특성이 부식성이 높은 약점을 가지고 있다. 일반적으로 생물학적 탈질공정이 부산물의 걱정이 없고 가장 경제적이라고 알려져 있으나 이 또한 후처리나 탄소원에 의한 문제 유발, 예민한 제어 등 여러 가지 해결해야할 점이 많다.

본 실험은 질산염을 비롯한 염의 새로운 제거기술에 관한 것이다. 알루미나 시멘트 또는 페알루미나 시멘트와 생석회를 이용하여 염기 조건에서의 수화반응시 염의 침전을 이용하여 오염물이 제거되는 공정을 개발하고자 한다. 얻어진 질산을 포함하는 시멘트는 개질용 비료로 재이용이 가능하며 다시 시멘트 소성 공정을 거쳐 제품화할 수도 있다.

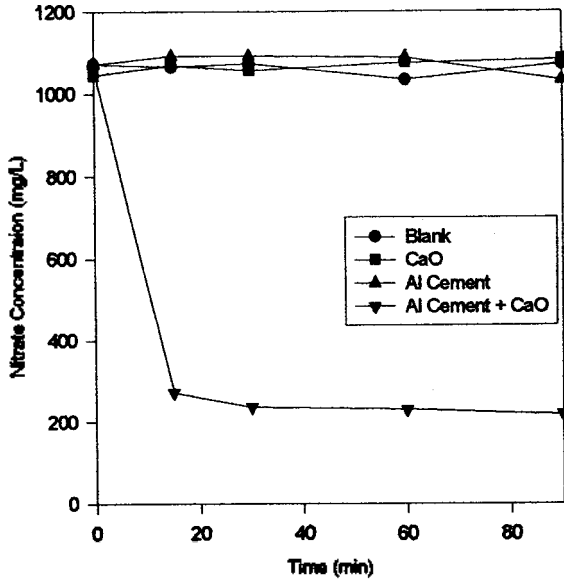


그림 1. 알루미나 시멘트와 생석회에 의한 질산 제거 (알루미나 시멘트 : 10.28g/L, 생석회 : 0.075M)

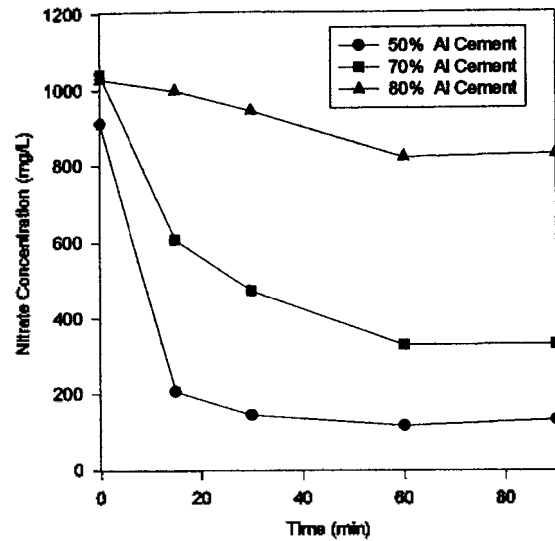


그림 2. 알루미나 시멘트의 알루미나 함량에 대한 질산 제거 효과

재료 및 실험방법

질산 제거 실험

500mL 삼각 플라스크에 질산 칼륨(Junsei Chemical co.,일본)을 질산염의 농도를 맞추어 첨가하여 인공 오염수 250mL를 제조하여 첨가하고 생석회(Junsei Chemical co.,일본)어 서로 다른 알루미나 함유량을 포함하는 알루미나시멘트(UAC 50, UAC 70, UAC 80, 유니온 시멘트사, 한국)을 넣고 교반하여 침전 반응을 수행하였다. 일정시간에 따라 시료를 채취하여 종이여과지(Advantec Toyo no.2, 일본) 여과 후 질산 농도와 pH 등을 분석하였다.

분석방법

질산염의 분석은 HITACHI U-2000 Spectrophotometer(일본)를 이용하여 220nm에서 흡광도를 측정하였다. 황산염, 염소 등의 음이온의 경우는 미국 Water사의 510 pump와 432 Conductivity Detector 및 335 SPCS Suppressor Module(Alltech Associates, Inc. 미국)을 사용하였다.

결과 및 토론

알루미나 시멘트와 생석회에 의한 질산염의 침전

알루미나 시멘트(10.48g/L)와 생석회(0.075M)를 단독으로 또는 함께 사용하여 질산염으로 오염된 물에 적용하여 제거 효과를 살펴보았다.(그림 1) 알루미나 시멘트와 생석회는 단독으로 적용되었을 경우 제거 효과가 거의 없었던 반면에 함께 사용되었을 경우 15분 만에 질산염의 농도가 초기 1070ppm에서 272ppm으로 급속하게 떨어짐을 확인하였다. 얻어진 고형물을 부유물과 분리하여 증류수에 옮긴 후 다시 부유액 중의 질산염의 농도를 측정한 결과 대부분의 질산염이 부유 액상에 재검출되어 앞의 실험에서 제거된 질산은 탈질이나 암모늄 이온으로의 환원이 아닌 고형물로의 흡착에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

알루미나 함유량에 따른 질산염의 침전 효과

알루미나 함유량이 50%, 70%, 80%인 알루미나 시멘트를 생석회와 혼합하여 질산제거 실험을 수행하였다(그림2). 실험 결과 알루미나의 함량이 적을수록 질산염의 제거 효율 및 제거 속도가 우수한 것으로 나타났다. 50%의 알루미나 함유량을 갖는 시멘트를 사용한 결과 반응시작 15분만에 질산염의 농도는 900ppm에서 200ppm으로 급속하게 감소하였다(제거

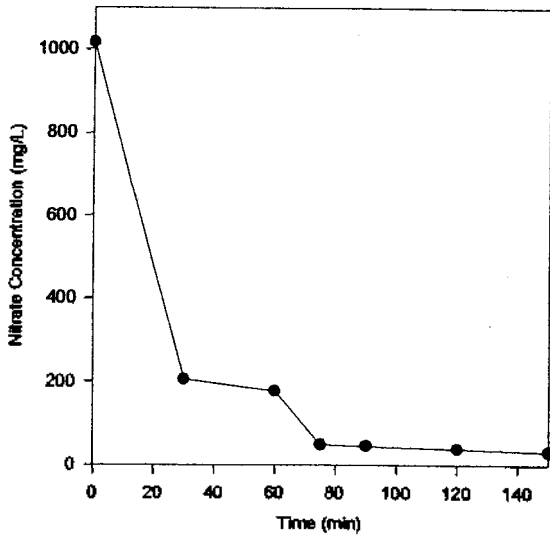


그림 3. 이단계 질산침전 반응 결과

을 78%). 반면에 80%의 알루미나 시멘트의 경우 반응시작 90분이 지난 후에도 질산염의 감소는 200ppm에 불과하여 제거 효율은 19%에 불과하였다.

이단계 반응을 통한 질산염의 제거공정

다단계의 반응을 통한 질산염 고오염수에 대한 처리 가능성을 알아보기 위하여 이단계 질산처리를 실시하였다. 일차적으로 50%의 알루미나시멘트와 생석회를 이용한 침전실험을 수행하여 얻은 여과물을 다시 이단계로 같은 처리를 실시하여 처리효율을 검토하였다(그림 3). 실험 결과, 초기 1015ppm에 달하던 질산염의 농도가 반응시작 15분만에 205ppm으로 줄어 들었으며 이단계 반응에서는 역시 같은 수율로 줄어들어 30ppm으로 침전 제거됨을 확인할 수 있었다. 따라서 대부분의 침전반응에서 수율 80%인 침전 반응을 다단계로 실시하면 수질 기준치를 만족하는 결과를 얻을 수 있음이 확인되었다.