

## 지하수중의 질산성질소의 이온교환에 의한 제거에 관한 연구

하기성(정), 이병선(정), 박선희(학)  
부산공업대학교 화학공학과

## Studies on the Removal of Nitrate from Underground water by Ion Exchange

Ha Ki-Sung, Lee Byung-Sun Park Seon-Hee  
Pusan National University of Technology

## 1. 서론

최근 국내의 질산성질소에 의한 지하수의 오염문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 수돗물의 수질기준은 10mg/l이지만 이 기준치를 초과한 지하수도 많이 보고되고 있다. 환경부는 1994년 6월 ~ 11월 전국 700개소의 지하수를 대상으로 수질조사를 행한 결과에 의하면 13%에 달하는 100개소에서 음용수질기준을 초과하는 유해물질이 검출되었고, 특히 그중에서 68개소에서 질산성질소가 기준치를 초과하였다[1]. 상수도의 보급이 늦어진 농어촌에서는 식수보호차원에서 질산성질소의 효율적인 제거는 중요한 문제이다. 질산성질소의 제거법으로는 이온교환수지에 의한 방법 이외에도 역삼투막법, 전기투석방법, 생물탈질법 등이 있지만, 처리비용, 처리의 편리성, 등의 측면에서 이온교환에 의한 처리법이 주목을 받고 있다[2].

본 연구에서는 이온교환수지에 의한 질산성질소를 제거하는 경우에 있어서 기초적인 설계자료인 질산이온과 염소이온과의 교환평형 및 교환속도 관계를 측정하였다.

Table 1. 窒酸性窒素의 除去法 比較

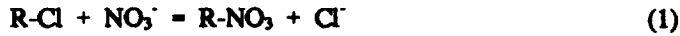
방 법	원 리	효 율
응집침전법	응집제에 의한 공침	효율이 낮다
화학적환원법	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$	비실용적인 방법
생물학적탈질	미생물에 의한 탈질	음용수처리 부적절
이온교환법	이온교환수지에 의한 교환	효율이 높다
역삼투막법	역삼투막에 의한 분리	효율적이지만 처리비용이 높다
전기투석법	전기분해에 의한 분리	효율적이지만 처리비용이 높다

## 2. 이온교환 관계이론

## 2-1. 이온교환평형

이온교환법은 이온교환수지내의 고정이온과 수중의 이온이 교환함에 의해 목적으로 하는 이온을 제거하는 것이다. 이온교환에 사용되는 합성이온교환수지는

관능기에 따라서 양이온 교환수지와 음이온 교환수지로 대별된다. 질산성 질소의 제거에 사용하는 것은 R-Cl형의 강염기 음이온수지가 주류를 이루고 있으며 다음 식에 나타내는 바와 같이 염소이온과 질산이온이 교환된다.



$$K = \frac{[RNO_3] [Cl]}{[RC] [NO_3]} \quad (2)$$

$$X_A = C_A/C_0 \quad (3)$$

$$Y_A = Q_A/Q_0 \quad (4)$$

여기서  $C_A$  = 용액속의 A이온의 농도(me/l)  
 $C_0$  = 용액속의 전이온의 농도  
 $Q_A$  = 이온교환수지내의 A이온의 농도(me/cc)  
 $Q_0$  = 이온교환수지의 교환용량(me/cc)

$$Y_A + Y_B = 1 \quad (5)$$

$$X_A + X_B = 1 \quad (6)$$

$$K = \frac{[1-X_A] [Y_A]}{[1-Y_A] [X_A]} \quad (7)$$

K = 선택계수(Selectivity Coefficient)

### 2-2. 이온교환 속도

수지의 고상확산내 추진력(흡착 농도 기준으로 정의하면)

$$N_s = \rho_p D_s \frac{\partial q_A}{\partial r} \quad (8)$$

가정 :

- 1) 이온교환수지는 반경 r의 구상이다
- 2)  $D_s$ 는 액농도, 입자위치에 무관하게 일정하다.
- 3) 입자의 표면의 액경막층의 물질이동저항은 무시한다.
- 4) 이온교환 Site에서 일어나는 교환반응은 충분히 빠르게, 입자내각위치에서의 교환평형관계가 성립하고 있다.

입자내 확산방정식

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (9)$$

경계조건

$$r = R \quad \rho_p D_s \frac{\partial q_A}{\partial r} = \frac{V_L \partial q_A}{S \partial t} \quad (10)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial q_A}{\partial r} = 0 \quad (11)$$

초기조건

$$t = 0 \quad \begin{array}{ll} q_A = 0 & q_B = q_0 \\ C_A = C_T & C_B = 0 \end{array} \quad (12)$$

위의 기초식을 수치해석하여 이론적 농도변화 곡선을 결정

### 3. 실험

#### 3.1 실험재료

본 연구에서 사용한 이온교환수지는 3차원적 망목구조를 가진 고분자 관능기 즉 이온교환기를 도입한 것이다. 음이온교환수지는 강염기성 수지중에서 I형으로 불리는 4급암모늄중 trialkyl치환질소원자(-N+R3)를 가진 형태의 Amberlite IRA-400 교환수지를 사용하였다.

#### 3.2 이온교환평형측정

일정농도의 질산성 이온이 함유된 용액에 일정량의 IRA-400의 Cl형 음이온교환수지를 투입하여 일정시간 접촉시킨후 잔류하는 질산성질소의 농도변화를 측정하여 물질수지에서 이온교환평형관계를 구하였다

본 실험에서는 전체의 이온농도를 1~10me/l로 조절하여 측정하였다. 소정농도와 이온교환수지를 삼각플라스크에 넣고 278K, 288K, 298K, 303K로 조절한 항온조내에서 48시간 진탕시켰다. 평형에 도달하는 시간은 예비실험의 결과에 의해 48시간으로 조정하였다. 질산이온의 분석은 독일 Merk사에 의해 개발된 흡광광도법에 의해 측정하였다.

#### 3.3 이온교환속도

이온교환반응의 속도실험은 일정량의 이온교환수지를 장착한 스테인레스망을 일정용액에 회전접촉 시켜가면서 농도변화를 측정하여 실시하였다.

음이온교환수지량을 1~10cc정도 취하여 시료홀더내에 넣고 이것을 회전날개로 하여 교반속도를 400rpm이 되게 조절하였다. 반응개시후 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500분의 간격으로 자동피펫으로 시료를 1ml씩 채워하여 분석농도 범위까지 희석한후 상기 분석방법에 의해 잔류 질산성 질소의 농도를 산출하였다. 습식법에 의해 질산성 질소의 잔류농도를 산출하였다. 반응속도 실험은 농도변화가 거의 보이지 아니한 반응개시후 500분 정도에서 종료하였다.

### 4. 결과 및 고찰

1) 평형관계: 각 온도에서 이온교환평형관계를 Fig.1에 나타내었다. 이 결과 에

서  $RCl + NO_3^- = RNO_3 + Cl^-$  교환반응식을 (7)식에 적용하여 본 실험에 적용한 이온교환수지의 Cl이온에 대한  $NO_3$ 이온의 선택계수,  $K=3.0\sim 4.0$ 으로 평가되었다.

2)교환속도: 278K, 288K, 298K, 308K에서 회분식으로 이온교환속도를 측정한 결과의 일부를 Fig.2에 나타내었다. 이 실험적인 농도변화곡선과 (9)~(12)식을 수치해석하여 얻어진 이론적인 농도변화 곡선과의 curve fitting법에 의해 교환수지내의  $NO_3$ 이온의 유효고상확산계수(Effective solid diffusion coefficient)를 산출하였다. 이온교환수지내  $NO_3$ 이온의 농도기준으로 정의한 유효고상확산계수는 278K~308K에서  $4.50 \times 10^{-11} \sim 2.08 \times 10^{-10} m^2/s$ 가 얻어졌다. 온도변화에 따른 고상확산계수를 도시한 Arrhenius Plot로부터 활성화 에너지는 36.3kJ/mol로 평가되었다.

3)본 실험에서 구한 평형관계식과 고상확산계수를 적용하여 고정층 흡착장치에 대한 파과곡선을 하[3]등이 천연제올라이트의 암모늄이온흡착에 적용한 해석 model에 의해 얻어진 파과곡선과 실험결과를 대비하여본 결과 좋은 대응을 보였다.

4)본 model을 적용하여 농도, 유속, 입자경, 선택계수 등의 설계인자에 대하여 simulation하여 본결과 입자경과 선택계수의 영향이 크다는 것을 알았다.

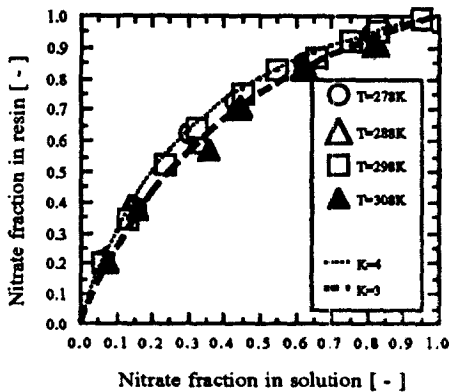


Fig. 1 Ion exchange equilibrium relation for nitrate-chloride exchange by IRA-400 strong anion exchange resin Co=10meq/l

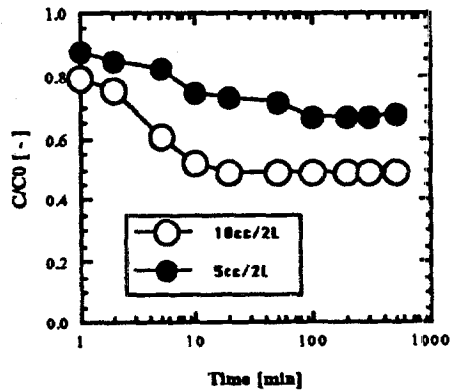


Fig. 2 Typical time-concentration curves of nitrate/chloride ion exchange in presence of sodium co-ion. IRA-400 strong anion exchange resin(T=278K, Co=10.me/l)

### 참고 문헌

1. 한겨레신문 : 1994.12.28일자 22면
2. WHO(1985) : Health Hazards from nitrate in drinking water, Report on a WHO meeting. Copenhagen, 5 - 9 March 1984
3. 하기성, 동경대학 대학원 박사학위논문(1984)