

## Remediation Groundwater contaminated with Nitrate and Phosphate using Micellar-enhanced ultrafiltration

백기태, 양지원

한국과학기술원 생명화학공학과 생물환경연구실

jwyang@kaist.ac.kr

### 요 약 문

The drinking water industry faces a growing number of difficulties in the treatment of groundwater for drinking water production. Groundwater sources are frequently contaminated with nitrates and phosphates due to usage of chemical fertilizer. In this study, feasibility of micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) was investigated to remediate groundwater contaminated with nitrate and phosphate. Ultrafiltration membrane was cellulose acetate with molecular weight cut off (MWCO) 10,000 and cetyl pyridinium chloride (CPC) was used to form pollutant-micelle complex with nitrate and phosphate. The results show that nitrate and phosphate rejections are satisfactory. The removal efficiency of nitrate and phosphate show 80% and 84% in single pollutant system, respectively with 3 molar ratio of CPC to pollutants. In the multi-pollutant systems, the removal efficiency increased to 90 % and 89 % for nitrate and phosphate, respectively. The presence of nitrate in the solutions did not affect the removal of phosphate and that of phosphate did not affect the removal of nitrate. The concentration of CPC in the permeate and removal efficiency of CPC was a function of the concentration of CPC in the feed solutions.

**key word** : groundwater, MEUF, Nitrate, Phosphate, Remediation

### 1. 서론

지표수가 여러 경로를 통해 오염되고 물부족이 심화되면서 지하수에 대한 관심이 고조되어 왔다. 그러나 지하수도 PAH, TCE, PCE, pesticides, 중금속, nitrate, phosphate 등 여러 가지 다양한 유기/무기 오염물에 의해 오염되어 왔다. 이들 오염물들 가운데 nitrate와 phosphate는 화학비료의 사용으로 지하수에 주로 유입되기 때문에 농촌지역의 지하수에서 관찰된다.

Nitrate는 대부분의 지하수/지표수에서 어느정도까지는 함유하고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 그 농도가 높아지면, 유아에게 청색증을 유발시키는 것으로 알려져 있어 미 환경청에서는 최대 허용치를 10 mg/L로 규정하고 있다. Phosphate는 호수에서 부영양화를 발생시키는 주된 오염물질로 알려져 있다.

Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)는 다양한 이온성 물질을 수용액에서 분리하는 신기술로 최근에 각광받고 있다. 일반적으로 이온성 물질을 제거하려면 역삼투 방식을 사용해야 하는 것으로 알려져 있으나 이를 한외여과와 계면활성제의 micelle을 이용하여 분리/제거 할수 있는 기술이다. 이온성 계면활성제 micelle은 이온성 오염물질과 이온결합으로 micelle-ion 복합체를 형성하게 되고 이 복합체는 한외여과막의 공극보다 크기 때문에 투과되지 못하게 된다.

이에 본 연구에서는 nitrate와 phosphate로 동시에 오염된 지하수의 정화에 MEUF 공정을 이용한 정화의 가능성을 확인하였다. 오염물의 농도, 계면활성제의 양과 같은 공정 변수가 MEUF의 공정성능에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2. 실험 및 방법

### Chemicals

본 연구에 사용된 cetylpyridinium chloride (CPC), sodium nitrate, sodium phosphate는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) 에서 구입하여 사용하였다. MEUF를 위해서는 dead-end filtration 형태의 batch-stirred cell (Amicon 8400, USA)를 사용하였다. 실험에 사용된 막은 regenerated cellulose acetate 재질의 공극 크기가 molecular weight cutoff (MWCO) 10000의 유효막면적 0.00454 m<sup>2</sup>의 막을 사용하였다. 100 ml의 시료를 만들어 50 ml가 투과될때까지 4 bar의 압력에서 실험을 수행하였다. nitrate와 phosphate양은 ion chromatography (IC, Metrohm 732, Netherland)를 이용하여 분석하였다.

Nitrate와 phosphate의 제거율은 다음의 식을 이용하여 계산되었다.

$$Removal\ Efficiency(\%) = \frac{C_{feed} - C_{permeate}}{C_{feed}} \times 100 \quad \text{식 1.}$$

## 3. 결과 및 토의

### Removal of nitrate or phosphate in single-pollutant systems

Nitrate와 phosphate가 단일 오염물로 존재할 때 MEUF의 성능을 확인해 보았다. 이때 중요한 변수 공정변수는 CPC와 오염물의 몰비가 된다. CPC와 오염물의 몰비가 1에서 10으로 증가할수록 제거율은 급격히 증가하는 것을 볼수 있다. Nitrate가 Phosphate 보다는 제거율의 측면에서 조금 더 큰 것을 알수 있었다 (Fig. 1). 몰비 10에서 nitrate는 >99%, phosphate 92%까지 제거할수 있음을 확인하였다. CPC와 오염물의 몰비를 3으로 고정하고 초기 오염물의 농도를 100 mg/L에서 500 mg/L까지 증가시키며 실험을 MEUF의 성능을 평가하였다. 오염물의 농도가 증가할수록 오히려 제거율은 증가하는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 2). 이것은 막표면에

micelle에 의한 secondary membrane이 형성되었기 때문에 사료된다.

#### *MEUF for simultaneous remediation of nitrate and phosphate*

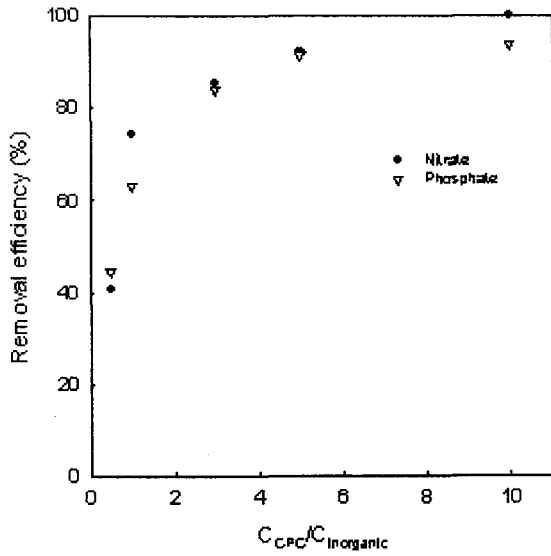
MEUF를 이용하여 nitrate와 phosphate가 동시에 오염된 지하수를 정화 가능성을 평가하였다. 먼저 nitrate와 phosphate의 농도비를 1:1로 일정하게 만들고 농도를 50 mg/L: 50 mg/L에서 200 mg/L : 200 mg/L까지 변화시키며 제거율을 측정하였다. 그림 3에 보여지는 바와 같이, 제거율에서는 별다른 차이를 보이지 않았고 nitrate 보다는 phosphate의 제거율이 좀더 높은 것으로 나타났다. 또한 전체 오염물의 농도는 100 mg/L로 일정하게 만들고, 이의 조성을 8:2에서 2: 8까지 변화시키며 제거율을 측정하였다. Nitrate의 제거율은 조금 감소하였으나 phosphate의 제거율에는 별다른 차이가 없는 것으로 보였다. 이는 3가 오염물인 phosphate-CPC micelle 복합체의 형성이 1가 오염물인 nitrate-CPC micelle 복합체의 형성보다 더 빨리 더 쉽게 일어나기 때문으로 사료된다.

#### 4. 사사

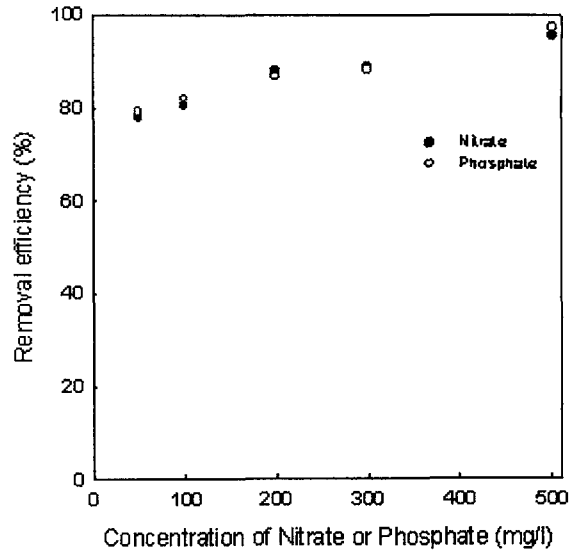
본 연구는 과학기술부의 21C 프런티어 사업의 일환인 수자원의 지속적확보 기술개발 사업단의 연구비 지원으로 이루어졌다.

#### 5. 참고문헌

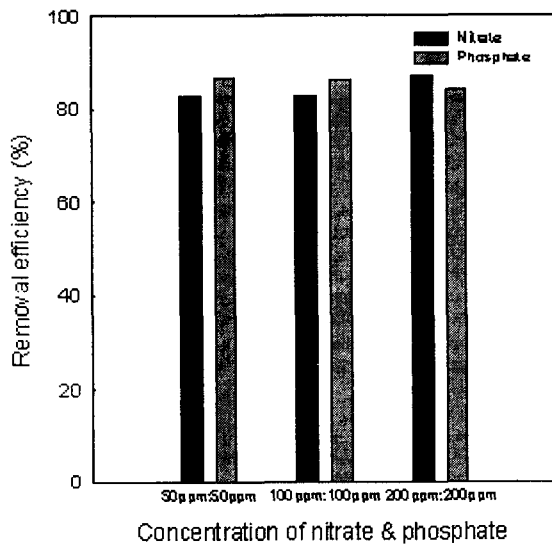
- Morel, G., A.Graciaa, J. Lachaise Enhanced nitrate ultrafiltration by cationic surfactant *J. Membrane Sci.* **56** 1-12 (1991).
- Shrimali, M. and K.P. Singh New methods of nitrate removal from water *Environ. Pollution* **112** 351-359 (2001).
- Stollenwerk, K.G. Simulation of phosphate transport in sewage-contaminated groundwater, Cape Cod, Massachusetts *Applied Geochemistry* **11** 317-324 (1996).
- Yildiz, E., T. Pekdemir, B. Keskinler, A. Cakici, G. Akay Surfactant-mediated separation processes: Surfactant-Enhanced Crossflow filtration in nitrate removal from water *Trans IChemE* **74** 546-553 (1996).



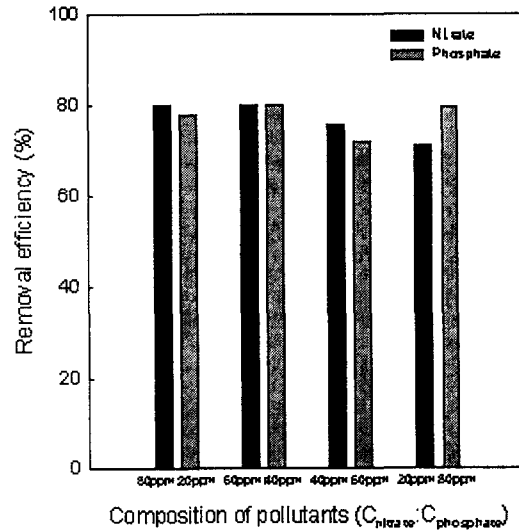
**Fig. 1. Effect of molar ratio of CPC to nitrate or phosphate on removal efficiency**



**Fig. 2. Effect of concentration of nitrate or phosphate in the feed**



**Fig. 3. The effect of concentration of pollutants in the multi-pollutant system**



**Fig. 4. The effect of composition of pollutants in multi-pollutant system**