

질산 제거 및 재이용 기술

이경희, 심상준, 최광진, 김영대, 우경자, 조영상, 최의소*

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

*고려대학교 토목환경공학과

Nitrate Removal and Recycling Technique

*Kyoung Hee Lee, Sang Jun Sim, Guang Jin Choi, Young Dae Kim, Kyoungja Woo, Young Sang Cho,
and Eui-So Choi**

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

** Department of civil and Environment Engineering, Korea university, Seoul 136-701, Korea*

요약

본 실험은 알루미나 시멘트와 산화칼슘을 이용해 염기성 조건에서 질산염을 침전시킴으로써 오염수를 처리하는 공정에 관한 것이다. 시중에 시판되고 있는 알루미나 시멘트 중 알루미나 함량이 낮은 시멘트가 높은 질산염 제거를 보였다. 알루미늄과 칼슘의 성분비는 침전반응에 가장 중요한 요소임을 알 수 있었다. 고농도의 질산염 폐수의 처리를 위해 다단계의 침전반응이 효과적이었다. 질산염 뿐만 아니라 황산, 인산 및 염소의 제거에도 침전반응에 의한 제거가 가능하였다. 반응 후에 탄산나트륨의 첨가와 산을 이용한 중화를 포함한 후처리로 처리수내에 용출된 알루미늄과 칼슘의 제거가 가능하였다.

Abstract : A new process has been developed for nitrate and other salts removals from polluted waters. Alumina cement and calcium oxide served as precipitating agents to remove nitrate with stirring at basic pH. Low content of alumina in the commercialized alumina cements resulted in a increasing in nitrate removal yield. It is found that the compositions of aluminium and calcium are the most important factors in successful nitrate insolubilization. In order to remove high concentration of nitrate in polluted water, multi-stage precipitation was found to be very effective. Sulfate, chloride, and phosphate ions as well as nitrate were also removed by the precipitated reaction. After precipitation, post-treatments including Na₂CO₃ addition and neutralization with acid alleviated the levels of aluminium and calcium in the treated water.

1. 서론

질소는 화학비료나 유기물질 등에 의한 농업계나 축산계, 생활하수에 의한 생활 폐수계, 공장사업소계, 대기오염계, 자연계(산림벌채)등에 의해서 지

표수나 지하수에 오염되기 쉬운 물질이다. 질산염의 경우는 직접적인 오염에 의한 경우나 단백질이나 암모니아가 질산화 미생물에 의해서 질산염으로 질산화되어 오염되는 경우가 더 많다. 이런 질산화 과정은 분뇨나 하수의 오염물이 유입시기 오염된 후 경

과시간, 오염지점, 오염진행상태, 등을 알 수 있는 지표로 이용되기도 한다. 이렇게 질산염으로 오염된 물을 음용수로 사용하는 경우 영아(infant)의 경우는 청색증에 걸릴 수 있다. 이른바 'Methemoglobinemia'라는 이 병은 식수에 질산염이 과다하게 들어있는 경우 혈액 속에 헤모글로빈이 메테모글로빈으로 변환되어 산소를 운반할 수 없어 심하면 목숨까지 위협한 상황이 된다. 성인에게 일반적으로 음용수로부터 섭취한 질산염의 경우는 위장 내에서 bacteria에 의해 발암성의 N-nitroso 화합물을 생성시켜 위염 혹은 위암을 유발 할 수 있다. 이러한 이유로 미국, 유럽, 우리 나라 등에서는 음용수 수질기준에 질산염(NO_3^-)의 허용농도를 각각 44.28, 50, 44.28 mg/L 이하로 각각 규정하고 있다. 실제 상수처리장에서는 질산염을 비롯한 다른 유해물질을 제거 하기 위해 고도정수처리공정을 도입하고 있는 실정이다. 또한 하천이나 호소의 부영양화의 주범이기도하여 질소 인 제거에 많은 연구가 이루어지고 있다.

질산염제거에 그 동안 연구되어온 기술은 이온교환수지법, 생물학적 탈질, 화학적 환원, 역삼투압법, 전기투석법 등이 있다. 이온교환수지법은 경제적인 측면에서 설비비용이 적으나 염을 다량 첨가해야 하기 때문에 운전비용이 많이 들고 수질자체의 특성이 부식성이 높다는 문제점을 가지고 있다. 또한 농축된 부산물의 처리에 한계가 있어 해안지역이나 부영양화 가능성이 없는 지역에서만 가능한 방법이다. 이온교환수지법의 경우는 원수가 유기물이 적고 다른 염이 적게 오염되어 있는 지하수나 상수의 경우에 좋은 방법이다. 또한 일반적으로 생물학적인 탈질 공정의 경우는 유기물이 다량 함유된 지표수처리에서 많이 사용되어지고 있는 방법으로 부산물의 걱정이 없고 가장 경제적이라고 알려져 있으나 후처리나 탄소원에 의한 문제 유발과 아질산성 질소에 대한 예민한 제어 등 여러 가지 해결해야 할 점이 많다.

본 실험은 질산염을 비롯한 염의 새로운 제거 기술에 관한 것이다. 알루미늄 시멘트 또는 페알루미나시멘트와 산화칼슘을 이용하여 염기 조건에서 염을 수화반응에 의해 침전하여 오염물을 제거하는 기술에 관한 것이다. 이 기술을 이용하여 저농도 또는 고농도의 질산염(NO_3^-)을 음용수 기준 이하로 제거가 가능하며 얻어진 질산염을 포함하는 침전물은 개질용 비료로 재이용이 가능하고 또는 시멘트 소성

공정을 거쳐 다시 반응 원료로 복원될 수 있다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 질산제거 실험

500 mL 삼각 플라스크에 질산칼륨 (Junsei Chemical co., 일본)을 질산염의 농도를 맞추어 첨가하여 인공오염수 250 mL를 제조하여 첨가하고 산화칼슘(Junsei Chemical co., 일본)과 서로 다른 알루미늄 함유량의 알루미늄 시멘트(UAC 50, UAC 70, UAC 80, 유니온 시멘트사, 한국 Table. 1)를 넣고 교반하여 침전반응을 수행하였다. 일정시간에 따라 시료를 채취하여 종이여과지 (Advantec Toyo no. 2, 일본)에 여과 후 질산농도와 pH 등을 분석하였다. 또한 다른 염의 경우 황산이온의 경우는 황산칼륨 (Kanto Chemical co, 일본)을 사용하였고 인산 염의 경우는 인산이수소칼륨(Junsei Chemical co., 일본)을 이용하였으며 염소이온의 경우는 염화 나트륨(Kanto Chemical co, 일본)을 이용하였다.

2.2 분석방법

질산염의 분석은 HITACHI U-2000 Spectrophotometer (일본)를 이용하여 220 nm에서 흡광도를 측정하였다. 황산염, 염소 등의 음이온의 경우는 미국 Waters사의 510 Pump와 432 Conductivity Detector 및 335 SPCS Suppressor Module (Alltech Associates, Inc. 미국)을 사용하였다. 침전물의 분석은 XRD (Rigaku S/MAX-E)을 사용하였고 조건은 scan speed는 10 deg/min, scan range는 3-90 deg로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄 시멘트와 산화칼슘을 이용한 질산염(NO_3^-)의 제거

국내에서 판매되고 있는 알루미늄 시멘트는 알루미늄의 성분에 따라 UAC 50, UAC 70, UAC 80 등으로 분류된다. 각각의 제조공정과 소성조건은 매

Table 1. Chemical Composition(%) of Union Alumina Cement

	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Total (%)
UAC - 80	80.2	18.1	0.15	0.14	-	98.6
UAC - 70	72.8	25.7	0.6	0.3	0.2	99.6
UAC - 50	54.9	36.0	4.5	1.2	3.1	99.7

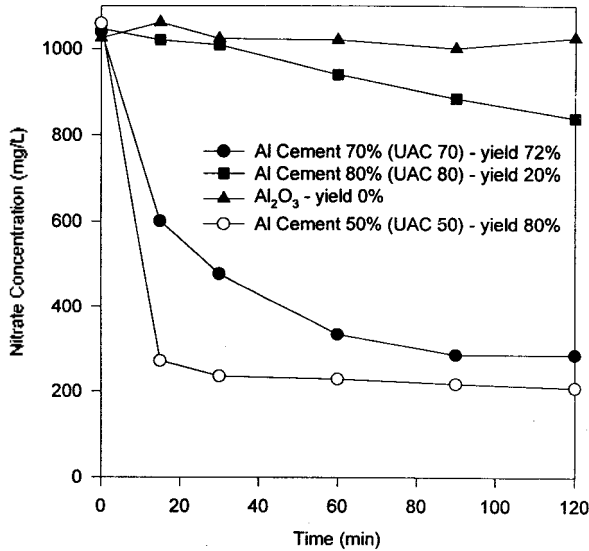


Figure 1. Effect of alumina contents in Al cement on nitrate removal (Al/NO₃ mole ratio : 6.41, Ca/NO₃ mole ratio : 9)

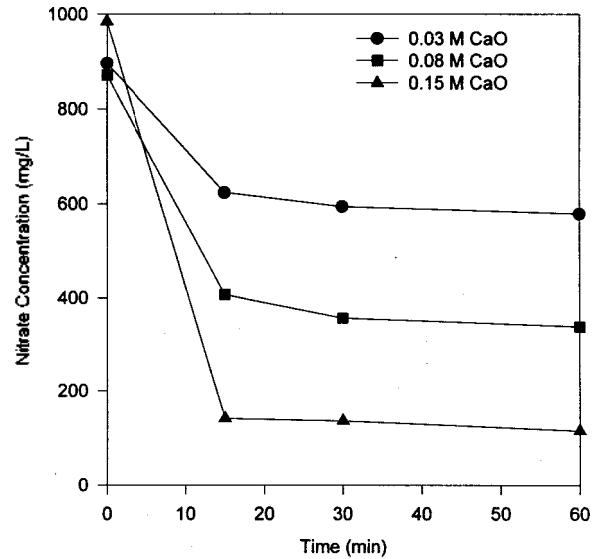


Figure 2. Effect of calcium oxide concentrations on nitrate removal (Al as Al Cement : 41.92 g/L + Ca as CaO)

우 달라 UAC 50과 UAC 80의 경우는 소성에 의해 생산되고 UAC 80의 경우는 용융에 의해 얻어진다. 따라서 물에 반응하는 속도와 결과물에 큰 차이를 보이고 있어 수화반응에 의한 질산염의 침전에 영향을 준다. 알루미나 함유량이 다른 이들 알루미나 시멘트와 알루미나를 산화칼슘과 일정한 몰비로 (Al/NO₃ 몰 비 : 6.41, Ca/NO₃ 몰 비 : 9) 혼합하여 질산염 제거 실험을 수행하였다 (그림 1). 실험 결과, 알루미나의 함량이 적은 UAC 50이 가장 좋은 질산염의 제거 효율 및 제거속도를 나타내어 반응시작 15분만에 질산염의 농도는 초기 1059 ppm에서 272 ppm으로 급속히 감소하여 80% 이상의 제거효율을 나타내었다. 반면 UAC 80의 경우는 반응시작 90분이 지난 후에도 질산염의 감소는 200 ppm에 불과하여 19.7%의 제거효율을 나타내었다. 이는 소성공정의 차이와 결과적으로 얻어지는 수화물의 형태가 불

용성 질산염 화합물의 형성에 영향을 주고 있음을 나타낸다. 또한 알루미나를 단독으로 사용하였을 경우 질산의 침전을 발견할 수 없었으며 이는 알루미나와 산화칼슘의 소성 화합물만이 수화반응을 통해 질산염을 포함한 새로운 화합물로 불용화시킬수 있음을 나타낸다.

최적 반응 조건을 얻기 위해 UAC 50 알루미나 시멘트를 이용하여 알루미나 시멘트와 산화칼슘의 양을 각각 변화시켜 질산염이 제거되는데 필요한 반응물의 양을 살펴보았다. 일정한 양의 알루미나 시멘트(21 g/L)에서의 산화칼슘 양을 변화시켜 질산염의 최대 제거율을 얻기 위한 반응물의 조건은 생석회 양을 0.03 M에서 0.15 M로 변화시켜 실험한 결과 0.15 M의 산화칼슘을 투여한 경우 80% 이상의 제거율을 보인데 반해 이 보다 낮은 농도에서는 제거율과 반응속도가 모두 떨어짐을 알 수 있었다 (그

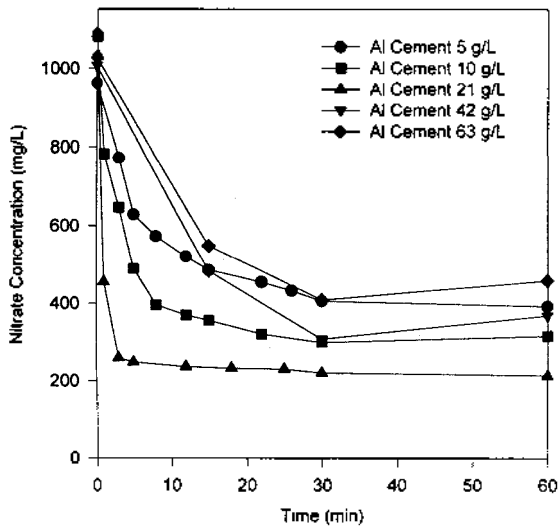


Figure 3. Effect of Al cement concentrations on nitrate removal (Al as Al Cement + Ca as CaO : 0.15 M)

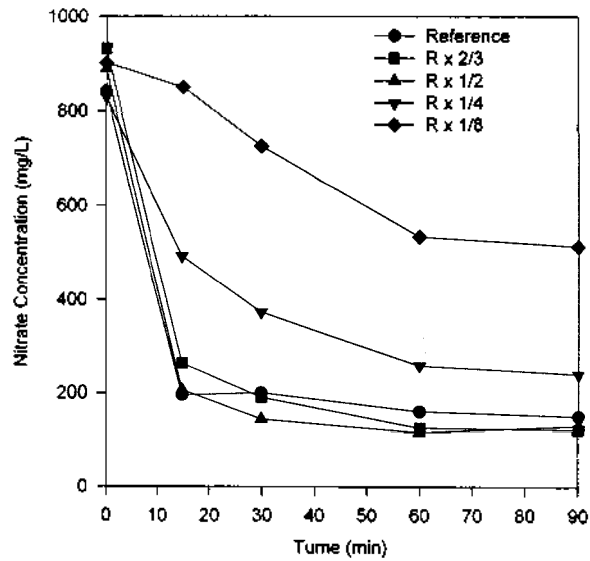


Figure 4. Effect of the dilution ratios of reference composition on nitrate removal (Reference : Al Cement : 20.96 g/L + CaO : 0.15 M)

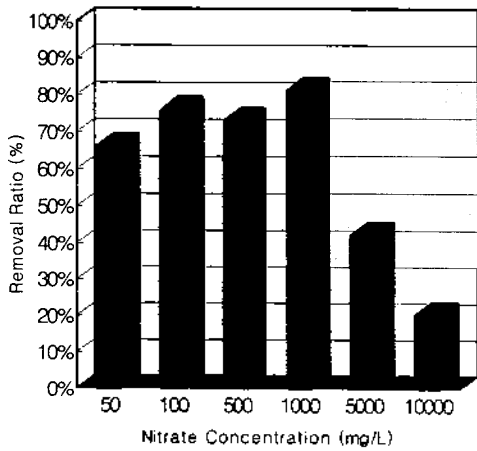


Figure 5. Effect of nitrate concentration on nitrate removal. (Al/NO₃ mole ratio : 6.41 , Ca/NO₃ molaratio : 9.01)

림 2). 이를 통해 질산염에 대한 칼슘의 함량이 많을수록 또는 알루미늄에 대한 칼슘의 함량이 많을수록 침전에 유리하다는 사실을 알 수 있었다. 이번에는 일정한 산화칼슘 농도에서 알루미늄 시멘트 양을 변화시켰을 경우의 질산침전 효과를 살펴보았다 (그림 3). 알루미늄 시멘트의 양을 5 g/L에서 63 g/L까지 증가시키며 침전을 살펴본 결과 대체로 알루미늄 시

멘트의 함량이 증가할수록 침전효과는 오히려 떨어짐을 알 수 있었다. 제거율과 제거속도는 21 g/L에서 높게 나타났으며 제거율은 80% 이상을 나타내었다. 이는 알루미늄 시멘트의 양이 증가함에 따라 알루미늄 성분과 칼슘 성분의 몰비가 낮아 상대적으로 수화반응을 지연시키기 때문으로 사료되며 본 실험에서 이 몰비는 최소 1.21 이상이 되어야 함을 알 수 있었다.

각각의 양을 변화하여 얻은 결과인 생석회 0.15 M과 알루미늄 시멘트 21 g/L을 기준으로 이를 일정 비율로 희석하여 일정한 알루미늄 성분과 칼슘 성분 비에서의 질산염에 대한 침전을 위한 최적 성분비를 살펴 보았다 (그림 4). 알루미늄 시멘트와 산화칼슘의 희석 배율을 1부터 0.125까지 낮추어 보았다. 이 경우 칼슘과 알루미늄의 몰비를 일정하게 유지할 수 있어 상대적으로 질산염 농도에 대한 최적 칼슘과 알루미늄 농도를 얻을 수 있다. 실험 결과 0.5의 희석 배율에서도 80% 이상의 제거율을 얻었으며 이때 Al/NO₃의 몰비는 6.41, Ca/NO₃의 몰비는 9.01이었다. 또한 초기 pH는 12.5였다. 일정한 알루미늄 시멘트 (10 g/L)와 산화칼슘(0.075 M)을 첨가하고 질산염의 양을 달리하여 처리효율을 비교하였다 (그림 5). 이 경우는 낮은 질산염을 첨가할 경우 알루미늄과 칼슘의 질산염에 대한 몰비가 증가하고 반대로 높은 질산염을 적용할 경우 알루미늄과 칼슘의 질산염에 대

Table 2. Effect of Temperature on Hydration Products of Alumina Cement ⁽³⁾

Temperature	Hydration Products
<21	CAH ₁₀
21-35	C ₂ AH ₃ /AH ₃ /AH ₃
>35	C ₃ AH ₆ /AH ₃

* C : CaO, A : Al₂O₃, H : H₂O

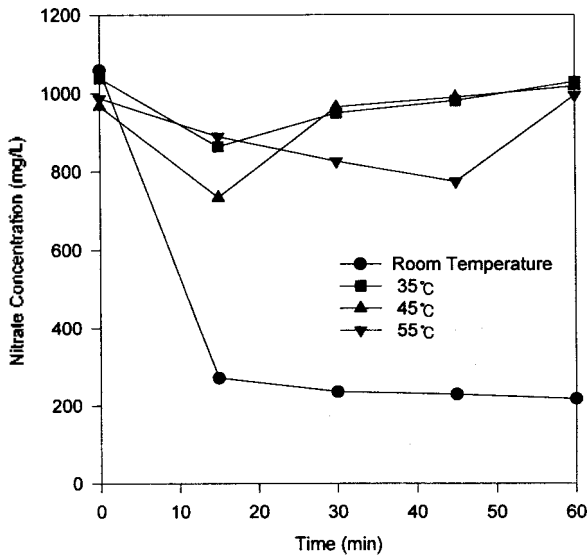


Figure 6. Temperature effects on nitrate removal (Al as Al Cement : 10.5 g/L + Ca as CaO : 0.075 M Al/NO₃ mole ratio : 6.41, Ca/NO₃ mole ratio : 9.01)

한 물비가 감소하게 된다. 그러나 알루미늄과 칼슘의 에 대한 물비가 감소하게 된다. 실험 결과 100, 500, 1000 ppm에서는 비교적 높은 제거율을 보이다가 5000 ppm 과 10000 ppm 의 경우는 제거율이 급격히 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 Al/NO₃ 의 물 비와 Ca/NO₃의 물 비가 낮아져 충분한 반응물의 부족으로 질산침전물의 형성이 충분히 이루어지지 않았기 때문으로 사료된다.

온도에 따른 질산염 침전 제거를 비교해 보았다 (그림 6). 실험 결과 상온을 제외한 높은 온도 조건에서 질산염의 침전 효과가 크게 떨어지는 것을 확인하였고 이는 온도 변화에 따른 수화 반응의 속도에 의한 영향 때문으로 사료되며 높은 온도에서 수화물의 형성이 떨어진다는 다른 결과와도 일치한다.

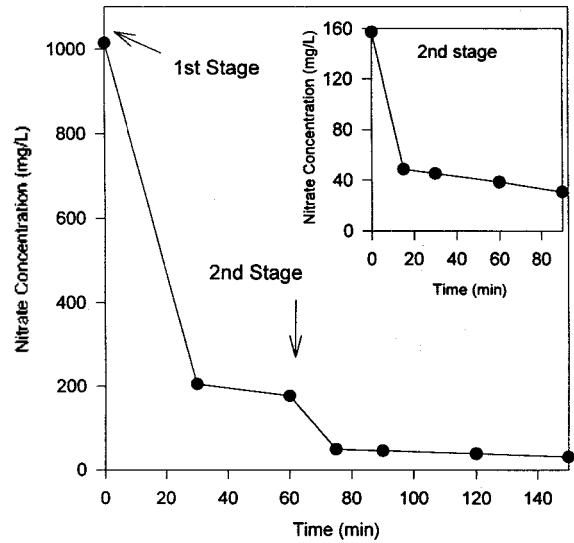


Figure 7. Nitrate removal by two stage precipitation (Al as Al Cement : 10.5g/L + CaO : 0.075 M 1st Stage - yield : 82.6% , 2nd Stage - yield : 80.4%)

3.2 이단계 반응을 통한 질산염 제거 공정

앞의 실험 결과를 통해 대부분의 침전 반응의 경우 침전반응에 의한 질산염 제거율이 85%를 넘지 못함을 알 수 있다. 고농도의 오염수를 처리하는 경우 이를 수질기준에 맞추기 위해서는 다단계의 침전 반응이 필요하다. 다단계 반응을 통한 고농도의 질산염에 대한 처리가능성을 알아보기 위해 이단계 질산염 처리를 실시하였다 (그림 7). 일차적으로 50%의 알루미늄시멘트와 생석회를 이용한 침전실험을 수행하여 얻은 여과물을 다시 이단계로 같은 처리를 실시하여 처리 효율을 검토하였다. 실험결과 초기 1015ppm에 달하던 질산염의 농도가 반응시작 15분만에 205 ppm으로 줄어들었으며 이단계 반응에서는 역시 같은 수율로 줄어들어 30 ppm으로 침전 제거됨을

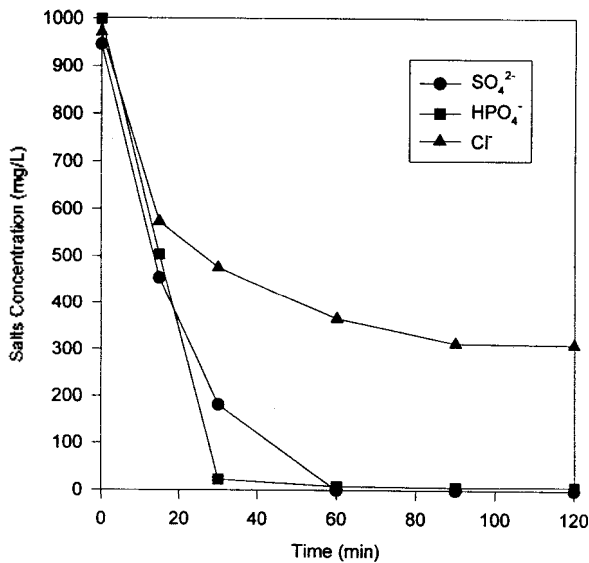


Figure 8. Salts removal by Precipitation (Al as Al Cement : 10.48 g/L + Ca as CaO : 0.075 M Al/SO₄ mole ratio : 9.84, Ca/SO₄ mole ratio : 13.82)

확인할 수 있었으며 음용수 기준치 이하로 처리가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또한 5000 ppm 이하 10000ppm의 경우도 수율 80%인 침전반응을 다단계로 실시하면 음용수 수질기준이하로 결과를 얻을 수 있음이 확인되었다.

3.3 기타 음이온에 대한 침전 제거 효과

질산 이외의 기타 이온들에 대한 침전 제거를 살펴보기 위해 황산염(SO₄²⁻), 인산염(HPO₄²⁻), 및 염소(Cl⁻) 이온 등을 질산염(NO₃⁻)과 같은 조건으로 반응을 수행하였다. 황산염(SO₄²⁻)의 경우 한 시간 후에 945 mg/L에서 거의 대부분 제거되었고, 인산염(HPO₄²⁻)의 경우는 한 시간후 998 mg/L에서 6 mg/L로 제거 되었으며, 염소는 한시간 반정도에 970 mg/L에서 311 mg/L 정도를 제거되었다. 이러한 결과로 침전 공정을 통해 다른 염에 대한 제거도 가능함을 알 수 있었으며 각 염들의 제거율에 차이가 있음은 이온세기의 영향에 의한 것으로 판단되어진다. 다시말해 이온화 경향이 큰 황산염, 인산염 및 질산염이 상대적으로 이온화 경향이 낮은 염산염에 비해 높은 침전을 나타내었으며 이와같은 질산 및 여러 음이온의 알루미늄시멘트의 수화반응에 의한 제거에는 이온화 경향에 의한 이온확산이 영향을 주고 있

는 것으로 사료된다.

3.4 침전반응에서 용출된 Ca 와 Al 이온 제거 및 침전물의 성상

침전반응 후에 처리수 내의 알루미늄 이온이나 칼슘이온을 검사해본 결과 용출되는 알루미늄 및 칼슘이온은 각각 56.5 mg/L와 133 mg/L에 달하였다. 칼슘이온의 경우는 소다회를 이용하여 탄산칼슘으로 침전시켜 제거하였으며 알루미늄의 경우는 염기상태의 처리수를 중화하는 과정에서 수산화 알루미늄으로 침전 제거하였다. 그 결과 처리수에 소다회를 주입시킨 후 93-99% 정도의 칼슘은 탄산칼슘으로 침전되고 물 속에 남아 있는 칼슘이온은 10 mg/L이었으며 중화반응에 황산을 이용하여 pH조건을 7.7로 할 경우 알루미늄이온의 99%가 수산화 알루미늄으로 침전되고 물 속에 남아 있는 알루미늄이온은 0.38 mg/L 이었다. 알루미늄이온의 경우 음용수 기준인 0.2 mg/L보다 초과되므로 음용수기준에 적합하기 위해서 pH에 따른 알루미늄이온농도의 변화 실험이 추가로 필요하다.

알루미나 시멘트와 생석회를 함께 사용한 경우에만 질산염이 1070 mg/L에서 272 mg/L로 15분만에 제거되었으며 여기서 얻어지는 침전물을 상등액과 분리하여 침전물을 증류수에 넣고 질산염을 측정 한 결과 제거되었던 대부분의 질산염이 재용출됨을 알 수 있었다. 따라서 반응을 통해 얻어진 질산염을 포함한 슬러지를 비료로 사용할 경우 질산염의 재용출이 가능함을 확인하였다.

침전물을 XRD 로 분석한 결과 Al₂O₃, Ca(OH)₂, Ca₃Al₂O₅(CaO)₃(NO₃)₆·6H₂O, Ca₂Al₁₂(OH)₁₂, Ca₃Al₂O₅·xH₂O 등의 물질이 분석되었으며 특히 질산염이 hydrated double or mixed calcium nitroaluminate의 형태로 침전되는 것을 확인할 수 있었다. 이와같이 얻어진 기초 실험 결과를 토대로 현재는 고농도 질소 및 인산 오염 폐수의 처리공정을 개발 중에 있다.

4. 결 론

현재 서울 수도권의 지하수의 경우 질산성 질소에 의한 오염이 23.2%정도의 부적율을 나타내는 것으로 보고되고 있으며 특히 중구의 경우는 최고 1471 mg/L NO₃⁻의 오염을 나타내고 있어 질산염의

오염이 심각한 상황에 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 질산염을 화학적 침전법으로 제거하는 경우 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 질산염을 화학적으로 침전으로 처리를 하기 위해서 알루미늄 시멘트와 생석회의 최적 투입량을 살펴본 결과 Al/NO_3 의 몰 비 6.41 이상이고 Ca/NO_3 의 몰 비는 9.01이며 Ca/Al 의 몰 비 1.21 이상일 때 질산염 제거가 활발히 이루어졌다.

2. 침전반응의 반응조건은 pH는 염기상태이며 온도 조건은 상온이하이고 초반에 격렬한 교반을 하므로써 hydration 반응이 활발히 일어나 질산염 제거가 잘되는 것을 알 수 있었다.

3. 고농도의 질산염 폐수의 경우도 다단계 공정을 통해서 음용수 기준 이하로 제거가 가능하며 다른 염의 경우 동일한 방법으로 실험을 수행한 결과 황산염, 인산염, 염소이온 모두 질산염과 같이 제거 효과가 있었다.

4. 알루미늄 시멘트와 생석회를 이용시 알루미늄이온과 칼슘이 용출되므로 후속 공정이 필요하며 칼슘이온의 경우는 소다회를 이용하여 탄산칼슘으로 침전 하였으며 알루미늄이온의 경우는 황산으로 중화하는 과정에서 수산화 알루미늄으로 침전 제거 되었다.

5. 침전에 의해서 생성된 슬러지는 개질용 비료로 재이용이 가능하며 다시 시멘트 소성공정을 거쳐 제품화하거나 재이용이 가능할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 특정연구개발과제 (스타 프로젝트)인 "환경복원 및 재생기술" 과제(과제번호 SP-KT-01-05)의 연구비 지원에 의해 이루어진 연구결과의 일부이며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Jan Peter van der Hoek and Abraham Klapwijk, "Nitrate Removal From Ground Water" Wat. Res. Vol 21, No 8 pp989-997, 1987
2. Jean-Pierre Letourneux, Motelimar, "Process For The Purification of Aqueous Solutions Polluted By Nitrate

Ions", U.S.A Patent 5,266,201. 1993

3. J. E. Kopanda and G. MacZura, "Production Process, Properties, and Applications for Calcium Aluminate Cements" Calcium Aluminate Cements October 28, 1987 pp171-183

4. "서울의 지하수 72%가 오염되었다", 수자원 환경, 제 98호 1997

5. V. S. Ramachandran, M. Sc, D. Phil "Hydration of C3A in Presence of Salts" Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry, pp139-164

6. Andrew P. Murphy "Chemical Removal of Nitrate From Water" Nature, Vol 350. No21. 1991

7. Edger Berreby "Process for Removal Nitrates from water" U.S.A Patent 5,062,957. 1991