

이온교환을 이용한 음용수의 NH₃-N 처리

채용곤*

대구보건대학 호텔외식조리계열

Treatment of NH₃-N in Drinking Water Using Ion Exchange

Yong-Gon Chae

Dept. of Hotel Culinary Arts, Taegu Health College

Abstract

Ion exchange performance to remove Ammonium in water was studied using commercially available strong acidic cationic exchange resin of Na⁺ type in the batch and continuous column reactors. The performance was tested using the effluent concentration histories for continuous column or equilibrium concentrations for batch reactor as a function of time until resins were exhausted or reached ionic equilibrium between resin and solution. The results showed that cationic exchange resin used in this study was more effective than activated carbon or zeolite for ammonium removal. Ammonium removal with the ion exchange resin temperature to be high qualitative recording minuteness but increases about seasonal change of temperature was judged with the public law where the adaptability is excellent. When the pH comes to be high at 11 degree, the ammonium was not effectively removed.

Key words : performance to remove Ammonium, exchange resin.

* Corresponding author E-mail : chae1@mail.dhc.ac.kr

I. 서론

NH₃-N은 물에 용해되어 있는 암모니아나 암모늄염 중의 질소함량을 의미한다. NH₃-N에 의한 수질오염은 주로 인간 활동에 기인한 것으로 분뇨, 하수, 축산폐수 및 공장폐수와 이들 처리장의 방류수에 포함되어 수계에 유입되고 있다.

물에서 NH₃-N가 검출되면 일단 처리되지 않은 분뇨, 하수나 공장폐수가 유입된 것으로 판단하고 수인성 병원균이 포함된 것으로 의심하게 된다.

정수장에서 NH₃-N가 문제시 되는 것은 주로 겨울철이며, 하천 유지수량이 줄어들고 수온이 낮아져서 미생물이 NH₃-N를 NO₃-N으로 산화하여 식물이 이를 흡수제거하지 못함으로써 발생되며, 정수과정에 NH₃-N가 제거되지 않은 물을 염소소독하게 되면 chloramine이 생성되어 유해하고 악취가 나서 음용수로서 적합하지 않으므로 소독 전에 반드시 제거하여야 한다.

NH₃-N제거방법으로는 암모니아 스트리핑,¹⁾ 생물학적 처리법,²⁾ 전염소처리법,³⁾ 이온교환법⁴⁾ 등이 알려져 있다.

이 중 이온교환법은 이온교환수지를 사용하여 수지의 금속과 물속에 용해되어 있는 NH₄⁺을 이온교환하여 제거하는 방법이며, 제거효율이 좋고, 수질에 나쁜 영향을 끼치지 않으며, 계절에 관계없이 안정적으로 수질을 유지할 수 있다는 점에서 현실적으로 접근 가능한 기술이라고 평가되고 있다.

사용되는 이온교환수지는 주로 양이온교환수지와 제올라이트인데, 양이온교환수지의 경우 가격이 고가이기 때문에 수명이 다한 이온교환수지를 재생하여 다시 사용하여야 하는데, 재생과정이 까다롭고 재생폐액에 포함된 NH₃-N처리가 문제시 되어, 가격이 저렴한 천연 제올라이트의 연구에 관심이 집중되고 있다.

이와 같은 NH₃-N제거에 대한 대부분의

연구는 폐수를 대상으로 한 것이며, 상수에 관한 연구는 거의 없다. 이는 정수장에서 수처리 지침에 의해 겨울철 NH₃-N를 전염소처리법으로 처리해 왔기 때문이라고 생각된다.

그러나 우리나라의 경우 상수원수를 대부분 호소수나 하천수와 같은 지표수를 사용하고 있어서 수질오염 개연성이 높고, 겨울철에만 한시적으로 NH₃-N오염이 발생되지 않기 때문에 전염소처리 외에 4계절 전천후로 NH₃-N을 「먹는물 수질기준」인 0.5 mg/l 이하로 처리하는 방법을 모색할 필요가 있다고 생각한다.

합성이온교환수지를 이용한 상수원수의 NH₃-N제거 및 재생기술이 확보될 경우 설치비가 많이 소요되는 문제점은 있으나 천연 제올라이트보다 NH₃-N제거능이 탁월하고 재생이 용이하며, 한번 설치함으로써 반영구적으로 사용하기 때문에 유지관리비가 적게 소요될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 CMP20수지(국내 S사제품)를 사용하여 NH₃-N 합성폐수의 온도와 pH에 따른 제거효율을 조사하고 활성탄이나 천연 제올라이트와 비교하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시험재료

본 연구에서 사용한 Na⁺형 양이온교환수지는 국내 S사에서 생산하는 스티렌계의 porous형 CMP20수지를 그대로 사용하였다.

천연제올라이트, 활성탄, NH₄Cl, MgSO₄, CaCl₂, KNO₃ 등 용액 조제시약과 분석 시약은 시판 화학용 1급 또는 특급시약을 그대로 사용하였고 실험에 사용한 물은 초순수장치의 18MΩ을 통과한 물을 사용하였다.

2. 실험 및 분석방법

2.1. CMP20수지의 NH₃-N 제거실험

CMP20수지의 NH₃-N 제거능을 활성탄이나 천연 제올라이트와 비교하기 위하여 각각 3g을 60mg/l NH₃-N용액 1ℓ에 가하고 20℃로 유지하며 교반하면서 경과시간에 따른 NH₄⁺농도를 측정하였다.

2.2. 원수 온도에 따른 NH₃-N 제거실험

CMP20수지 3g을 30mg/l NH₃-N용액 1ℓ에 가하고, 원수의 온도를 20, 30, 55℃로 유지하고 교반하면서 경과시간에 따른 NH₄⁺농도를 측정하여 초기농도로 나눈 값 (C/C₀)을 시간의 함수로 나타내었다.

2.3. 원수의 pH에 따른 NH₃-N제거실험

CMP20수지 3g을 30mg/l NH₃-N용액 1ℓ에 가하고, HCl과 NaOH를 사용하여 용액의 pH 4.5, 6.5 및 9.0으로 조절하고 20℃로 유지하며 교반하면서 경과시간에 따른 NH₄⁺농도를 측정하였다.

2.4. NH₄⁺ 분석

NH₄⁺ 분석은 「먹는 물 시험방법」에 따라 시료 10ml에 페놀니트로 플루시트 나트륨 용액 4ml 차아염소산 나트륨용액 6ml를 갈 섞어 25~30℃에서 45분간 방치한 후 635nm에서 UV-VIS로 하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. CMP20수지의 NH₃-N 제거능

CMP20수지, 활성탄 및 천연 제올라이트는 모두 5분 이내에 NH₄⁺을 신속히 제거하고, 1시간 까지 완만한 제거율의 증가를 보인 후 더 이상 유의할 만한 제거율을 나타내지 않았다.

반응시간이 1시간일 때 CMP20수지의 NH₃-N 제거율은 70% 이상이고, 활성탄은 약 20%, 천연 제올라이트는 약 30%로써, CMP20수지의 제거율이 탁월함을 알 수 있다.

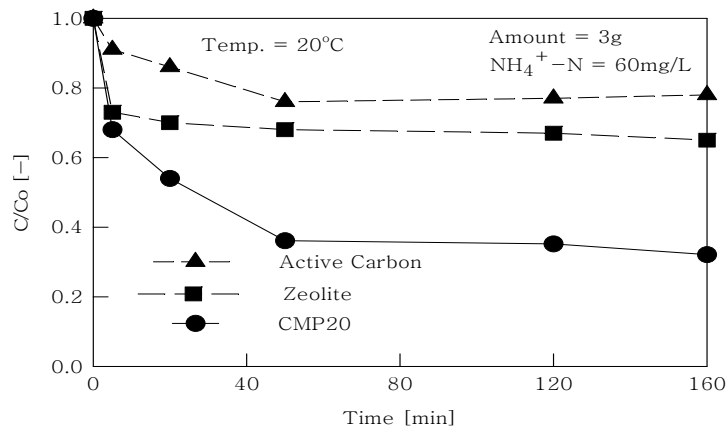


Fig.1. Concentration profile with various materials in batch reactor.

2. CMP20수지의 수온에 따른 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거

CMP20수지의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거율은 온도가 높아짐에 따라 미세하지만 증가하는 경향을 나타내었다. $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거율은 세 온도 모두 반응시간 20분까지 급격히 증가하고 60분까지 완만하게 증가하였으나 더 이상 유의할 만한 제거율을 나타내지 않았다.

CMP20수지의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거율은 양이온 교환반응에 의해 진행되는데, 이온교환반응은 공유결합 화합물의 치환반응과는 달리 결합이 절단되거나 새로운 결합이 생성되지 않기 때문에 활성화 에너지가 매우 낮아서 반응이 순간적으로 진행된다고 알려져 있

다.

본 연구에서 반응평형에 도달하는 시간은 약 60분이 소요되었는데, 그 이유는 이온교환수지의 Na과 물 속에 용해되어 있는 NH_4^+ 간의 반응이 균일계 상태에서 진행되지 않고 NH_4^+ 의 친수성이 매우 강하여 수지의 공극에 쉽게 침투되지 않은 데 원인이 있으며, NH_4^+ 이 수지의 공극에 침투·확산하는 과정이 반응속도결정단계라고 판단된다.

CMP20수지의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거율은 20°C의 경우 반응시간 20분에서는 60%, 60분에서는 80%이고, 30°C의 경우 반응시간 20분에서는 65%, 60분에서는 85%이었다.

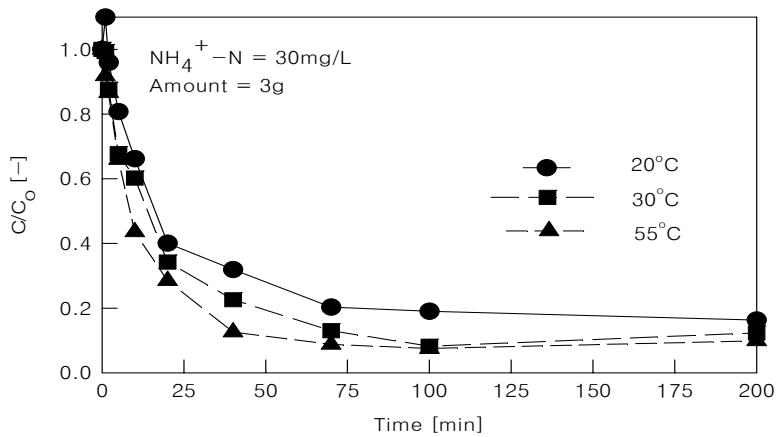


Fig.2. The effect of temperature on concentration profile in batch reactor.

3. 원수의 pH에 따른 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거

CMP20수지의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거율은 pH 4와 6.5에서는 반응시간 20분까지 급격히 증가하고 pH 4는 40분, pH 6.5는 60분까지 완만하게 증가하고 이후에는 유의할 만한 제거율을 나타내지 않았다.

반면 pH 9.0에서는 반응시간 10분까지

급격히 증가하여 5분일 때 75%, 10분일 때 90%를 나타내고 그 이후에는 유의할 만한 제거율을 나타내지 않았다. 그러나 용액의 pH를 8.0에서 증가시킬수록 NH_4^+ 보다는 비이온성 NH_3 의 존재확률이 높아지고 이온교환보다는 탈기하려는 경향이 훨씬 강해진다.

물 속에 NH_4^+ 과 NH_3 은 해리되어 평형

상태에 놓여지는데, pH에 따라 비이온성 NH₃와 NH₄⁺의 존재비율이 달라지며, pH 8.0에서는 NH₄⁺상태로 거의 100% 존재하고, pH 11에서는 비이온성 NH₃상태로 존재한다.

따라서 pH를 9.0이상으로 증가시킬 경우, 용액 중에 NH₄⁺보다 비이온성 NH₃의 비율이 훨씬 높아지게 되고 개방 시스템에서 반응시킬 경우 비이온성 NH₃가 물 속에 잔류하지 않고 탈기하는 경향이 강해진다.

본 연구에서 pH 9.0으로 조절한 용액의 NH₃-N제거율이 짧은 시간에 급속히 향상

된 것은 CMP20수지에 의한 이온교환보다는 탈기에 의한 제거된데 기인한다고 볼 수 있다.

실제로 질소비료공장과 같이 NH₃-N농도가 매우 높은 폐수를 처리할 경우 하향류 암모니아 스트리핑이 행해지는데 이 경우 폐수에 석회를 가하여 pH를, 11.0로 조절하여 노즐을 통해 충전탑 상부에서 분사하고 충전탑 하부에서는 뜨거운 공기를 불어 넣어 암모니아를 탈기시키는데 시설주변 대기의 암모니아오염과 CaCO₃생성에 따른 충전탑폐색이 문제시 되고 있다.

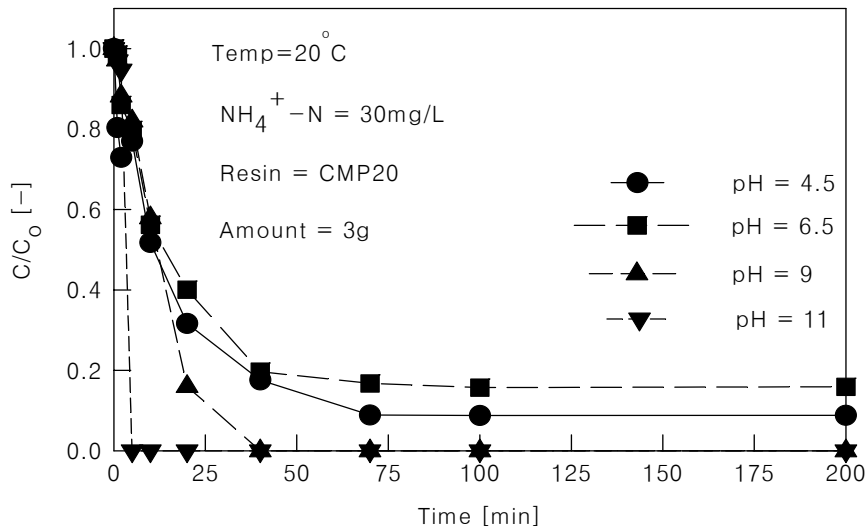


Fig.3. The effect of pH on concentration profile in batch reactor.

IV. 결론

국산 CMP20수지를 사용하여 NH₃-N 합성폐수의 온도와 pH에 따른 제거효율을 조사하고 활성탄이나 천연 제올라이트와 비교하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 이온교환수지 및 흡착제에 따른 NH₃-N 제거율은 CMP20수지는 약 70% , 활성탄은 약 20%, 천연 제올라이트는 약 30% 이었다.

2. 반응온도에 따른 CMP20수지의 NH₃-N 제거율은 20°C의 경우 반응시간 20분에서는 60%, 60분에서는 80%이고, 30°C의 경우 반응시간 20분에서는 65%, 60분에서는 85%이었다.

3. pH에 따른 CMP20수지의 NH₃-N제거율은 pH 4와 6.5에서는 반응시간 20분까지 급격히 증가하고 pH 4는 40분, pH 6.5는 60분까지 완만하게 증가하고 이후에는 유의할 만한 제거율을 나타내

지 않았다.

참 고 문 헌

1. Sedlak, R. I.: "Phosphorus and Nitrogen Removal From Municipal Wastewater", Lewis Publishers, 1991.
2. M Henze et al.: "Wastewater Treatment-Biological and Chemical Processes", Springer-Verlag, 1995.
3. Pressley, T. A, Bishop D. F. vand S. G. Roan,: "Ammonia-Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination", *Environ. Sci. Technol.*,**6**(7),622, 1972.
4. Lorenzo, L. Nicola, L. Antonio, L. Rovertto, P. and Gianfranco, B.: "The 10m³/h RIM-NUT Demonstration Plant at West Bari Removing and Recovering N and P from Wastewater", *Wat. Res.* **20**(6), 735, 1986.