

## 지하수중의 질산성질소 제거를 위한 영가철 충전 복극전해조의 현장적용에 관한 연구

### Removal of Nitrate in Groundwater by Bipolar ZVI Packed Bed Electrolytic Cell at Field Pilot

나소정 · 정주영 · 김한기 · 박주양

So-Jeong Na · Joo-Young Jeong · Han-Ki Kim · Joo-Yang Park\*

한양대학교 건설환경공학과

(2011년 11월15일 접수; 2011년 12월13일 수정; 2011년 12월15일 채택)

#### Abstract

Nitrate contamination of groundwater is a common problem throughout intensive agriculture areas (non-point source pollution). Current processes (e.g. ion exchange and membrane separation) for nitrate removal have various disadvantages. The objective of this study was to evaluate electrochemical method such as electroreduction using bipolar ZVI packed bed electrolytic cell to remove nitrate from groundwater at field pilot. In addition ammonia stripping tower continuously removed up to 77.0% of ammonia. Bipolar ZVI packed bed electrolytic cell also removed E.coli. In the field pilot experiment for groundwater in 'I' city (average nitrate 30~35 mg N/L, pH 6.4), maximum 99.9% removal of nitrate was achieved in the applied 600 V.

**Key words :** nitrate, ammonia, coliform, bipolar electrolytic cell, zero valent iron, electrolysis.

**주제어 :** 질산성질소, 암모니아, 대장균, 복극전해조, 영가철, 전기분해

#### 1. 서론

질산성질소는 국내 농촌지역에서 지하수를 음용수로 사용하는 경우 문제가 되는 대표적인 오염 물질로 알려져 있다. 질산성질소 오염의 주된 원인으로는 질소계 비료, 축산폐기물, 하수관거의 불량 등이 있으며, 최근 농어촌 지역의 개발, 비료와 농약 사용, 축산폐수의 증가로 오염이 점점 심화되는 추세이다(Peel 등, 2003). 우리나라를 비롯한 많은 국가들이 음용수중의 질산성 질소 농도를 WHO권고 기준인 10 mg N/L으로 규제하고 있다(EPA, 1996). 이에 따라 수중의 질산성질소를 제거하기 위한 연구가 국내외 활발히 이루어지고 있다(주경민, 2010). 현재 화학적 탈질법, 역삼투법, 생물학적 탈질법, 촉매 탈질법 등이 적

용되어 왔으나 수중의 질산성질소는 높은 안정성을 가지고 있기 때문에 실질적으로 이를 효율적으로 적용하는데 규모나 경제적인 측면에서 여러 가지 한계점을 지니고 있다고 알려져 있다(이영준, 2010) 전형적인 질소제거 방법인 생물학적 탈질법은 독성물질이 함유된 폐수에 매우 예민하게 작용하여 모든 폐수에 어울리지 않고, 온도와 pH, 질산성질소 농도에 많은 영향을 받기 때문에 지속적인 관리가 필요하므로 효율성이 떨어진다(Lacasa 등, 2011). 또한 화학적 침전법은 고가의 처리비용이 들고 슬러지가 많이 생기며 지속적인 pH 유지를 위해서 많은 인력이 필요하다는 단점이 있다(Mahvi 등, 2011). 이를 극복하기 위해 효율적이고 경제적으로 질산성질소를 제거하는 방법에 대한 연구가 이루어지고 있는데, 특히 추가적인 약

\* Corresponding author Tel:+82-2-820-5339, FAX: +82-2-812-1834, E-mail: ohjeill@cau.ac.kr (J.Y. Park)

폼주입이 필요 없어 연동제어가 간편한 전기화학적 환원기술 연구가 활발히 진행되고 있다(정주영 등, 2011). 전기화학적 처리 방법은 화학적 전후처리가 필요 없고 슬러지의 발생이 적으며, 소규모의 설비가 가능하기 때문에 비용이 적게 든다고 알려져 있다(Koparal 등, 2001). 최근에는 음용수로 사용될 물에서 질산성질소와 대장균군 및 일반세균을 동시에 제거할 수 있는 기술에 대한 필요성이 대두되고 있다(박정호, 2010).

본 연구에서는 lab scale 영가철 충전 복극전해조에 의한 질산성 질소 제거 실험에서의 결과(정주영 등, 2011)를 바탕으로, 영가철 충전 복극전해조의 현장 적용을 통해 질산성질소의 제거 정도를 확인하고자 하였다. 또한 후단에 증공사 멤브레인 모듈을 설치하여 질산성질소가 환원되며 발생하는 암모니아를 제거하고자 하였고, 대장균 및 일반세균에 대해 전기적 살균효과도 확인해 보았다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 영가철 충전 복극전해조를 이용한 질산성 질소 제거

본 연구에서는 축산농가가 밀집되어 있는 경기도의 'I'지역 지하수를 사용하였는데, 이곳의 질산성질소 농도는 30~35 mg N/L이며 전도도는 약 280  $\mu\text{S}/\text{min}$ 를 나타내었고, 질산성질소의 전기화학적 환원에 다른 미량물질이 미치는 영향은 배제하였다. 반응기로는 내화학적 및 내구성이 높은 높이 400 mm, 가로 400 mm, 세로 500 mm의 육면체 아크릴을 사용하였고, 여기에 지름 0.6 mm의 영가철 ((주)상야기공)과 직경 0.8~1.2 mm, 균등계수 1.6인 규사 ((주)주문진 규사)를 1 : 2 (v/v)로 충전 하였다. 전압이 일정하게 600 V로 공급되도록 2개의 D.C. power supply (Sorensen 600 V, 2.8 A; Tekkam 600 V, 3.0 A)를 사용하였다. 또한 각 반응기에 지하수를 병렬로 공급할 수 있도록 펌프 (power sprayer max, capacity 10 L/min, pressure 35 kg/cm<sup>2</sup>, power 2/3 HP)를 사용하였다. EBCT (Empty Bed Contact Time)는 2.5 hr이 되도록 하였다. 반응기 anode에는 산화에 따른 전극소실을 방지하기 위해 백금(Pt)이 코팅된 니오브(Nb) 전극망을 사용하였고, cathode에서는 전극소실이 일어나지 않으므로 SUS304망을 사용하였다. pH meter (Orion-8156BNUWP, USA)를 이용하여 pH를 측정하였으며, 질산성질소는 chromotropic acid method, 암

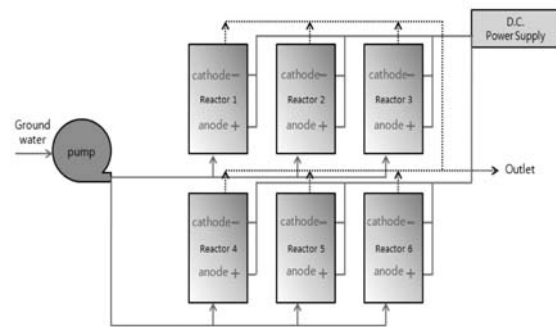


Fig. 1. schematic of reactor and numbering at field pilot. reactor size H400×W400×L400, flow rate 10 L/min, 600 V, conductivity 280  $\mu\text{S}/\text{min}$

모니아는 salicylate method로 spectrophotometer (HACH, DR2800)를 사용하여 측정하였다. Fig. 1에는 반응기의 배치 형태와 번호를 나타내었다.

### 2.2. 대장균 및 일반세균의 살균

대장균 및 일반세균의 분석에는 petryfilm coliform count plate (3M)을 사용하였다. 이 분석 방법은 건조 필름배지에 접종 후 배양했을 때, 대장균 군체가 존재할 경우 배지가 붉은색으로 염색되며 동시에 이산화탄소 방출이 발생하여 이로 대장균 및 일반세균을 식별할 수 있는 방법이다.

본 실험에서는 'I'지역 지하수에 서울 중랑천의 원수를 20 : 1 (v/v)로 혼합하여 식종하였으며, 대장균 및 일반세균 분석은 샘플을 멸균된 증류수에 희석한 후에 수행하였다. 살균효과를 비교하기 위해 ①샘플의 초기상태, ②전압을 인가하지 않은 상태로 반응기를 통과한 샘플, ③전압을 인가한 상태로 반응기를 통과한 샘플, 이 세 가지를 각각 배양하여 살균효과를 살펴보았다.

### 2.3 Hollow fiber membrane을 이용한 암모니아 제거

암모니아 제거 실험에 사용된 샘플은 가장 안정적으로 질산성질소 제거 경향을 보여주었던 4번 반응조의 유출수로 하였다. 유출수의 pH는 약 10.5이고, 암모니아 농도는 약 24 mg/L였다. 사용된 증공사 멤브레인은 DE-2022P ((주)airrane, 직경 72 mm, 길이 585 mm, inner volume 882.7 mL, pore volume 188.3 mL, porosity 21.3%)이다. 암모니아 제거는 pH 조절과 폭기를 이용한 탈기법으로 제거할 수 있지만, 이 실험에서는 단위 표면적이 넓고, 조작이 간편하며 좁은 공간에서도 효율적으로 암모니아를 제거할 수 있는

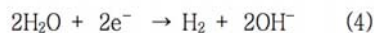
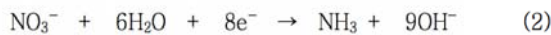
hollow fiber membrane를 사용하였다. 중공사형 기체분리막은 엔지니어링 플라스틱인 polysulfone을 소재로 한 polysiloxane 고분자를 코팅한 중공사 복합막이다. 이 멤브레인은 기체혼합물이 막 표면에 접촉하였을 때 기체성분은 막 속으로 용해, 확산되게 되는데 이를 통하여 수용액상의 암모니아성 질소를 제거할 수 있다.

본 실험에서 중공사 멤브레인 내로 유입되는 유량은 10 mL/min였고, 공기량은 50 L/min 으로 유지시켰으며(기액비 5,000, HRT : 18.8 min), 일정한 유량을 모듈내로 공급하기 위해 연동펌프를 사용하였다. 또한 공극크기 10 $\mu$ m의 마이크로 필터로 전처리를 수행하여 철산화물의 침전으로 인한 모듈 내 clogging을 방지했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 영가철 충전 복극전해조에서의 질산성질소의 제거 특성

Fig. 2~7은 각 반응기의 운전 결과를 나타내었다. 유입수의 질산성질소의 농도는 30~35 mg N/L이며 전도도는 약 280  $\mu$ S/min으로 동일함에도 6개의 반응기 중 몇몇은 다른 거동을 보여주었다. 질산성질소는 전자를 받아 환원되는데 양극 근처 영가철 주변에서의 질산성질소 제거 기작은 다음 식 (1~3)과 같다 (Koparal 등, 2001). 그리고 이 때 음극에서 물이 전기분해되며 식 (4)와 같이 생성되는 수산화기(OH<sup>-</sup>)와 질산성질소가 환원되며 생기는 수산화기(OH<sup>-</sup>)로 인해 반응기 유출수의 pH는 9.0 이상으로 상승하게 된다(Paidar 등, 2002).



5번과 6번 반응기에서 질산성질소가 제거되며 식 (1~3)에 따라 유출수에서의 암모니아는 30~35 mg/L로 높게 나타나고, pH도 9.5~10.5로 상승하였다. 또한 가동이 끝나는 35시간까지 이상적인 질산성질소 제거 거동을 보여주었다. 1, 2, 3, 6번 반응기에서는 반응기 가동 후 5시간 정도 까지는 최대 99%의

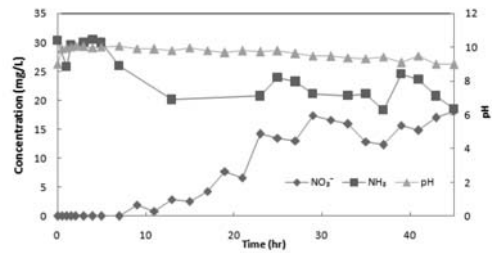


Fig. 2. Nitrate removal, ammonia production and pH in No.1 reactor. Nitrate concentration removed up to 99% until 10 hours. But rate of removal steadily decreased and pH decreased from 10.1 to 8.9

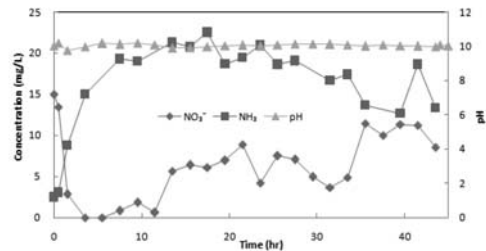


Fig. 3. Nitrate removal, ammonia production and pH in No.2 reactor. Nitrate concentration removed up to 99% until 5 hours. But rate of removal steadily decreased and pH decreased from 10.2 to 9.9

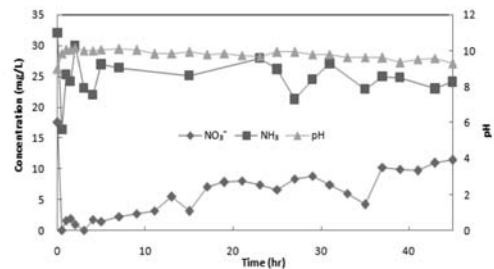


Fig. 4. Nitrate removal, ammonia production and pH in No.3 reactor. Nitrate concentration removed up to 90% until 15 hours. But rate of removal steadily decreased and pH decreased from 10.2 to 9.5

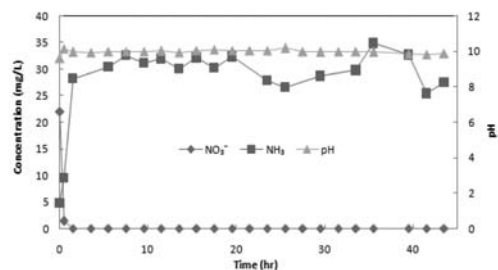


Fig. 5. Nitrate removal, ammonia production and pH in No.4 reactor. Nitrate concentration removed up to 99% after 0.5 hours. And pH maintain consistently between 9.5 and 10.2

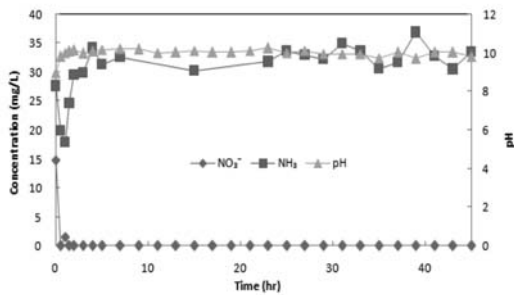


Fig. 6. Nitrate removal, ammonia production and pH in No.5 reactor. Nitrate concentration removed up to 99% after 0.5 hours. And pH maintain consistently between 9.5 and 10.2

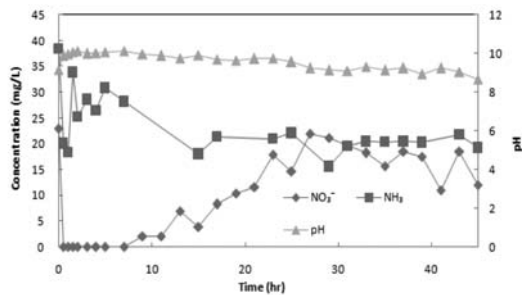
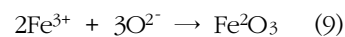
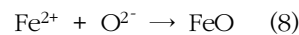
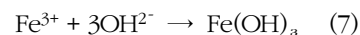
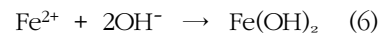
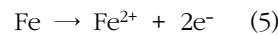


Fig. 7. Nitrate removal, ammonia production and pH in No.6 reactor. Nitrate concentration removed up to 99% until 8 hours. But rate of removal steadily decreased and pH decreased from 10.2 to 9.0

질산성질소 제거를 보여주는 듯하였으나 10시간 이후로는 제거율이 낮아지며 pH와 유출수 내 암모니아가 감소하는 것이 관찰되었으며, 암모니아와 질산성질소 농도의 합이 일정하지 않은 것으로 나타났다. 그 이유는 지름 0.6 mm의 영가철과 직경 0.8 ~ 1.2 mm의 균등계수 1.6인 규사를 인력으로 번갈아 뿌리며 충전했기 때문에 뜻하지 않은 불균질요소가 발생하여 영가철이 서로 접촉함으로써 복극으로 작용하지 않고 단극식과 같이 거동하였다고 판단된다. 그리고 지하수가 유입되는 반응기 하단부에 규사를 충전하여 plug flow를 유도하였으나 육각형 반응기의 구조적인 형태에 의해 채널링 및 sidewall effect가 발생하여 질산성질소에서 암모니아로의 전환이 불완전해진다고 사료된다.

선행 lab scale 영가철 충전 복극전해조(정주영 등, 2011)와 현장 pilot에서의 결과를 비교해 보았을 때, 최대 질산성질소의 제거율은 각각 96.3%, 99.0%로 나타났다. 또한 유출수의 pH는 lab scale에서와 현장 pilot에서 모두 9.5~11로, 비슷한 거동을 보여주었다.

또한 실험이 끝난 후 반응기를 해체하여 내부 충전물을 살펴본 결과 복극전해조 내부의 산화된 영가철과 모래가 일체화 된 것을 확인할 수 있었다. 이는 식 (5)의 반응에 따라서 양극에서 철이 이온화되며, 수중에 존재하는 철 이온과 수산화기와 결합하여 식 (6), (7)과 같이 Fe(OH)<sub>2</sub> 및 Fe(OH)<sub>3</sub>가 되어 침전되거나 (Koparal 등, 2001), 식 (8), (9)와 같이 수중의 산소와 결합하여 FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형태로 침전되는 것으로 판단된다(Huang 등, 2005). 이는 반응기 내부 공극과 HRT를 감소시켜 결과적으로 질산성질소의 제거효율을 감소시키는 요인으로 사료된다.



### 3.2. 현장 pilot에서의 총대장균군 및 일반세균 제거

배양된 일반세균 및 총대장균군은 fig. 8에 제시하였다. 초기 샘플(fig. 8a)에서는 배양된 배지에서 붉은 색 및 이산화탄소의 기포로서 대장균의 존재를 확인할 수 있었다. 전압이 인가되지 않은 상태(fig. 8b)에서도 일부 대장균 및 일반세균의 제거를 확인할 수 있었는데 이것은 복극전해조에 충전된 영가철과 모래 입자 표면에 흡착된 것으로 판단된다. 또한 600 V의 전압 인가 시(fig. 8c) 대장균 및 일반세균이 검출되지 않음을 관찰할 수 있었는데 이것은 전극 표면에 직접 산화되는 것과, 식 (10)과 같이 전기분해 과정에서 OH radical이 생성되어 간접적으로 대장균과 일반세균을 산화시키는 것 두 가지 기작이 작용한 것으로 판단된다(Jeong 등, 2007; 강구영, 2008).

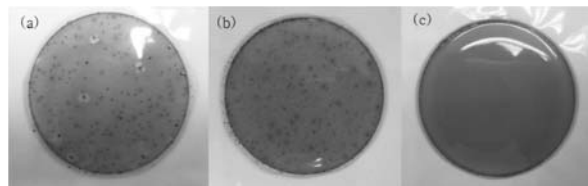


Fig. 8. After incubating 3M petrifilm, distilled water and ground water(a), without voltage(b), with voltage 600 V(c)

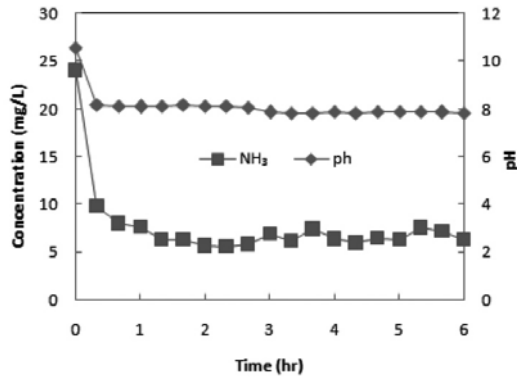
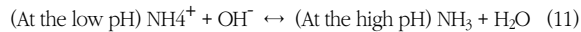


Fig. 9. Ammonia removal using hollow fiber membrane module. Ammonia concentration removed up to 77.0% until 2 hours. But rate of removal steadily decreased and pH decreased from 10.2 to 7.8

### 3.3. Hollow fiber membrane module을 이용한 암모니아 제거

Hollow fiber membrane module을 이용한 암모니아 결과는 fig. 9에서 나타내었다. 초반 24 mg/L였던 암모니아의 농도가 실험시작 2시간 만에 5.0 mg N/L 까지 내려가며 77.0%의 암모니아 제거율을 보여주었으며, 암모니아가 탈기되면서 초기 10.6이었던 pH는 7.8로 감소하였다. 식 (11)에 따라 암모니아는 수중에서 pH에 의존하여 암모늄이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)과 자유암모니아(NH<sub>3</sub>)로 존재한다. 암모니아의 pKa는 9.3으로 초기조건인 pH 10.5 이상일 때 NH<sub>3</sub>의 비율이 90% 이상이며, pH가 높을수록 NH<sub>3</sub> 비율이 높아져 암모니아 제거가 용이하다고 알려져 있다(Gustin 등, 2010). 그러므로 중공사 멤브레인 모듈로 들어가는 유입수에 알칼리를 추가적으로 주입하여 pH를 높게 유지시켜 주면 제거효율이 더 높게 나타날 것으로 기대된다.



## 4. 결론

본 연구에서는 영가철 충전 복극전해조를 이용한 질산성질소 제거와 중공사 멤브레인을 이용한 암모니아 제거, 대장균 및 일반세균의 살균실험을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 영가철 충전 복극전해조를 이용하여, 질산성질소 농도가 30~35 mg N/L인 경기도 T'지역의 지

하수를 대상으로 실험한 결과 최대 99.0%의 제거 효율을 관찰하였으며, 이 때 유출수의 pH는 9.5 ~ 10.5로 나타났다.

2. 여섯 개의 반응기중 일부는 질산성질소 제거 경향에 차이를 보여주었다. 그 이유는 인력으로 영가철과 규사를 번갈아 뿌렸을 때 불균질하게 충전되었기 때문에 영가철이 서로 접촉함으로써 복극으로 작용하지 못하고 단극식과 같이 작용하거나, 사각형 반응기의 모서리 부분에서 채널링이 발생하여 의도하지 않은 HRT감소로 인해 제거율이 낮아진 것으로 판단된다.
3. 대장균 및 일반세균은 전압이 인가되지 않은 조건에서도 영가철과 모래입자에 표면흡착으로 추정되는 메커니즘으로 일부 제거되었으며, 600 V를 인가하였을 때는 직접산화 및 간접산화로 인해 유출수에서 검출되지 않았다.
4. 초반 24 mg/L였던 암모니아성 질소의 농도가 중공사 멤브레인으로 처리 후 5.0 mg/L로 감소하여 최대 77.0%의 제거율을 보여주었지만, 먹는물 수질기준인 0.5 mg/L는 충족하지 못 하다. 이는 중공사 멤브레인의 내부에서 용액의 pH가 낮아지면서 NH<sub>3</sub>의 비율이 점차 낮아져 탈기능이 감소하는 까닭으로 판단된다.

## 참고문헌

- 강구영 (2008) 생물학적 처리수 재이용을 위한 전기화학 기술의 적용, 대한환경공학회, 30(4), pp. 453-458
- 박정호 (2010) ZVI-ED system을 이용한 질산성 질소 및 대장균군 동시제거, 한양대학교 석사학위논문.
- 정주영 (2010) 영가철 충전 회분식 복극전해조에 의한 질산성 질소 제거, 대한토목학회지, 31(2B), pp. 187-192
- 주경민 (2010) 입상활성탄 충전 전기분해 반응조를 이용한 지하수 중의 질산성 질소 제거 연구, 한양대학교 석사학위논문.
- 이영준 (2010) 전기분해에 의한 질산성질소 제거, 전남대학교 석사학위논문.
- EPA (1996) National Primary Drinking Water Regulation, Office of Ground Water & Drinking Water
- Huang, Y.H. and Zhang, T.C. (2005) Enhancement of nitrate reduction in Fe<sub>0</sub>-packed columns by selected cations, Journal of Environment Engineering, 131(4), pp. 603-611
- Jeong, J.S., Kim, J.Y., Cho, M., Choi, W.Y. and Yoon, J.Y. (2007) Inactivation of Escherichia coli in the electrochemical

- disinfection process using a Pt anode, *Chemosphere*, 67(4), pp. 652-659
- Koparal, A.S. and Ogutveren, U.B. (2001) Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 89(1), pp. 83-94
- Lacasa, E., Canizares, P., Saez, C., Franandez, F.J. and Rodrigo, M.A. (2011) Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), pp. 1012-1017
- Mahvi, A.H., Ebrahimmi, S.J.A.D., Mesdaghinia, A., Gharibi, H. and Sowlat, M.H., (2011) Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation -electrooxidation (ECEO-EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent, *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), pp. 1267-1274
- Peel, J.W., Reddy, K.J., Sullivan, B.P. and Bowen, J.M. (2003) Electrocatalytic reduction of nitrate in water, *Water Research*, 37(10), pp. 2512-2519
- Paidar, M., Bouzek, K. and Bergmann, H. (2002) Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate, *Chemical Engineering Journal*, 53(17), pp. 99-109
- Simon, G. and Romana, M.L. (2011) Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent, *Process Safety and Environmental Protection*, 89(1), pp. 61-66