

Calcium Alginate의 킬레이트 결합을 이용한 수중의 질산성 질소 제거에 관한 연구

김태경 · 송주영 · 김종화[†]

창원대학교 토목환경화학융합공학부
(2016년 8월 15일 접수; 2016년 12월 22일 수정; 2016년 12월 29일 채택)

A Study on the Nitrate Removal in Water by Chelating Bond of Calcium Alginate

Tae Kyeong Kim · Ju Young Song · Jong Hwa Kim[†]

*Division of Civil, Environmental and Chemical Engineering, Changwon National University
Changwon, Gyeongnam, 51140, Korea*

(Received August 15, 2016; Revised December 22, 2016; Accepted December 29, 2016)

요약 : 본 연구는 응집제로 calcium alginate를 이용한 질산성 질소 처리에 관한 연구이다. 질산성 질소를 제거하기 위한 방법으로는 역삼투법, 이온교환수지법, 전기투석법, 생물학적 방법 등이 있지만 본 연구에서는 응집 침전시키는 방법으로서 질산성 질소를 처리하고자 하였다. 응집제로 이용한 calcium alginate가 킬레이트 결합을 형성하여 질산성 질소를 응집 침전시킬 것으로 예상하고, 응집제의 성분, 응집 반응시간, 응집제의 몰비, 응집제의 주입율에 따라 질산성 질소가 제거되는 경향을 보았다. 또한 FE-SEM과 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)를 통하여 응집반응 후 침전물의 구조 및 구성성분비를 분석함으로써 질산성 질소가 Calcium-nitro-alginate 형태로 제거되는지를 확인하였다. 그 결과 반응시간은 60분, 응집제의 몰비는 1:1일 때, 응집제의 주입율은 합성폐수의 2 %일 때 질산성 질소의 제거율이 최대 56.7 %로 나타났다.

주제어 : 알긴산 칼슘, 질산성질소, 킬레이트 결합, 응집침전

Abstract : This study is on the denitrification process using the sodium alginate and CaCl₂ as a flocculant. Removal techniques of nitrate nitrogen from waste water are reverse osmosis, ion exchange, electro dialysis and biological method etc. We tried to remove nitrate nitrogen with flocculation and sedimentation method in the present study. Calcium alginate is expected to form a chelate bond with nitrate nitrogen in the solution. So the effects of flocculant component, flocculation reaction time, molar ratio of the flocculant, flocculant injection rate are studied to determine the best removal rate of nitrate nitrogen. In addition, we tried to determine the nitrate

[†]Corresponding author
(E-mail: jongkim@changwon.ac.kr)

nitrogen removal mechanism by analyzing the structure and component ratio of the configuration after the agglutination precipitate by FE-SEM and EDS. As a result, the nitrate nitrogen removal mechanism is turned out to form calcium-nitro-alginate, and the best mole ratio of flocculating agent is 1 : 1, the injection rate of the flocculant was up to 2%, the removal rate of the nitrate nitrogen to be 56.7% in the synthetic wastewater.

Keywords : Calcium alginate, Nitrate nitrogen, Chelate bond, Flocculation and sedimention

1. 서론

수중의 질산성 질소 오염은 세계적으로 중요한 환경적 문제이다[1]. 최근 지속적인 산업의 발달과 기후변화로 인하여 발생하는 유기물 및 영양염류가 하천 및 호소수로 유입되어 축적됨으로써 자정능력이 급격히 저하되고 있는 실정이다. 특히 하폐수 중의 질소와 인이 미처리된 상태로 하천이나 호소 등으로 배출될 경우, 조류의 이상증식으로 인하여 부영양화 문제가 발생되며, 이는 환경문제뿐만 아니라 경제적으로도 큰 피해를 유발한다. 또한 질산성 질소는 물에 대한 용해도가 높아 제거하기 어렵고, 체내에서 발암성 물질인 nitrosamine으로 환원되어 암을 유발할 수 있으며, 영유아에게는 청색증을 유발하는 원인 물질로 알려져있다. 따라서 부영양화의 제한인자인 질소와 인은 수중 조류의 성장을 가속화하므로 이의 제거가 필수적이다[2-8].

수중의 질산성 질소를 제거 또는 감소시키기 위해서 일련의 방법들이 개발되어왔다.[1] 질산성 질소 제거 방법으로는 크게 물리화학적 방법(reverse osmosis, ion exchange, electro dialysis, adsorption etc.)과 생물학적 방법(AO, A2O, Bardenpho, modified Bardenpho, biological denitrification etc.)이 있다.[1,9] 이중 역삼투법은 제거 효율은 높으나 고농도의 TDS (total dissolved solids) 처리 및 부식 방지를 위한 처리가 필요하고 공정비용이 높다. 흡착방법은 pH와 온도에 민감하고, 생물학적 방법은 처리시간이 길어 넓은 시설부지가 요구되고 온도에 민감하다는 단점이 있다. 또한 화학적 방법은 2차 오염의 위험성이 있다는 문제점이 있지만, 본 연구에서는 천연의 고분자 응집제인 sodium alginate를 이용한 방법으로 2차 오염이 발생하지 않고 인체에 무해한 친환경적 방법으로 질산성 질소를 제거하고자 한다.

현재 sodium alginate와 CaCl_2 를 이용한 질산성 질소 제거에 관한 연구는 없다. 이는 질산성 질소는 수용액에서의 용해도가 매우 높고 낮은 전위를 갖는 특성이 있어 흡착이나 침전에 의한 제거가 어렵기 때문이다.[9] 본 연구에서는 응집제의 대표적인 성분 중 하나인 sodium alginate가 CaCl_2 와 반응하여 형성된 calcium-alginate를 이용하여 질산성 질소를 응집 침전 및 제거 가능한지를 연구하고자 하였다.

2. 연구 이론

본 연구에서는 친환경적인 방법으로 폐수 속의 질산성 질소를 제거하고자 한다. 실험에서 응집제로 사용된 sodium alginate와 CaCl_2 가 반응하여 calcium-alginate를 형성하고, 이때 형성된 calcium-alginate가 질산성 질소 이온과 chelate 결합을 형성하고 응집, 침전하여 제거될 것으로 예상된다. 다음 Fig. 1에서 calcium-nitro-alginate의 구조를 나타내었다.

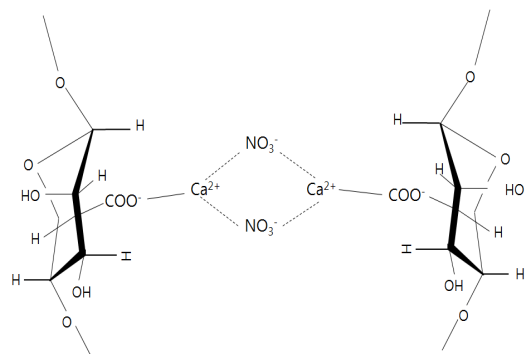


Fig. 1. Schematic of Chelate bond of calcium-nitro-alginate.

3. 실험 재료 및 방법

3.1. 실험재료 및 방법

합성폐수를 COD 200 ppm, NO_3^- 20 ppm, TP 5 ppm이 되도록 3 L 제조한다. 용액 속에 질산성 질소만 존재할 때 제거효율이 더 높았지만, 실제 폐수 속에는 유기물, 인 등 여러 성분들이 존재하므로 유기물과 인을 함유한 합성폐수로 실험을 진행하였다. 이때 사용한 시약 Dextrose, KNO_3 , KH_2PO_4 는 Daejung chemicals & metals Co., LTD를 이용하였다. 제조한 합성폐수를 500 mL 채취하여 70~80 °C로 가열한 후, sodium alginate(Junsei chemical Co., LTD)를 용해시킨다. 이를 다시 상온으로 식힌 후, 기존 합성폐수와 혼합한 후, CaCl_2 (Duksan pure chemical Co., LTD)를 첨가하여 sodium alginate와 반응시킨다. 30분, 60분, 120분, 180분마다 시료를 채취하여 원액과 비교한다. 이때 질산성 질소를 분석한 분석기기는 비색계로 Hach(주)사의 DR900 모델이다.

3.2. 응집제 성분에 따른 실험

규조토, sodium alginate, CaCl_2 를 각각 혼합하였을 때 질산성 질소의 제거효율을 알아보기 위하여, 규조토, sodium alginate, CaCl_2 를 혼합한 응집제, sodium alginate와 CaCl_2 를 혼합한 응집제, 규조토만을 응집제로 첨가하였을 때의 제거효율을 비교하였다. 아래 표에 응집제의 성분 및 구성비율을 나타내었으며, sodium alginate와 CaCl_2 의 비율은 몰비 1 : 1이다. 또한 sodium alginate는 이후 Na-alg으로 표기하였다.

Table 1. Component and ratios of flocculant

	규조토	Na-alg	CaCl_2
응집제 A	85 %	10 %	5 %
응집제 B	-	10 %	5 %
응집제 C	85 %	-	-

3.3. 반응시간에 따른 실험

반응시간에 따른 질산성 질소의 제거효율을 비교해보았다. 응집제 B를 첨가한 후 30분, 60분, 이후 1시간 간격으로 8시간까지 시료를 채취하여 원액과 비교하였다.

3.4. 응집제 비율에 따른 실험

이론상 sodium alginate와 Ca^{2+} 이온은 1 : 1 반응하지만, sodium alginate가 남아있을 경우 COD 부하를 높이는 결과를 초래할 수 있어서 sodium alginate를 한정반응물로 만들 필요가 있다. 따라서 sodium alginate와 CaCl_2 의 비율을 몰비로 1 : 1, 1 : 1.2, 1 : 1.5로 변화시키며 실험하여 그 결과를 비교하였다.

Table 2. Ratios of sodium alginate and CaCl_2

	Na-alg	CaCl_2
응집제 B-1	1	1
응집제 B-2	1	1.2
응집제 B-3	1	1.5

3.5. 응집제 주입율에 따른 실험

응집제의 주입율에 따른 질산성 질소의 제거효율을 알아보기 위해 응집제의 주입량을 변화시켜 실험하였다. 응집제는 합성폐수의 0.1, 0.5, 1, 2, 3 %로 하였으며, 이때 사용한 응집제는 B-1이다.

3.6. 처리효율

결과처리하는 아래 수식을 사용하여 나타내었다.

$$\text{Removal Efficiency} = \frac{\text{At the law} - \text{At the treated sample}}{\text{At the law}} \times 100$$

4. 결과 및 고찰

4.1. 실험결과 및 고찰

4.1.1 응집제 성분에 따른 결과

Fig. 2는 응집제 성분에 따른 질산성 질소 제거정도를 비교하여 나타낸 그래프이다. 그래프에서 표기된 A, B, C는 Table 1과 같으며, 이때 응집제의 주입량은 합성폐수의 2 %이다. 그 결과 응집제 A를 첨가하였을 경우 2 시간 경과 후 제거 효율이 50.7 %로 최대였으며, 응집제 B를 첨가하였을 경우 1 시간 경과 후 제거 효율이 56.7

%로 최대였다. 또한 응집제 C를 첨가하였을 경우 제거 효율이 최대 17 %로 매우 낮았다. 따라서 구조토를 제외하고 sodium alginate와 CaCl₂만 첨가하였을 때 반응이 더 빠르게 일어났고, 제거효율 또한 56.7 %로 더 높았다. 응집제 B를 사용하였을 때 가장 효율이 뛰어났으므로 이후 응집제 B를 이용하여 실험을 진행하였다.

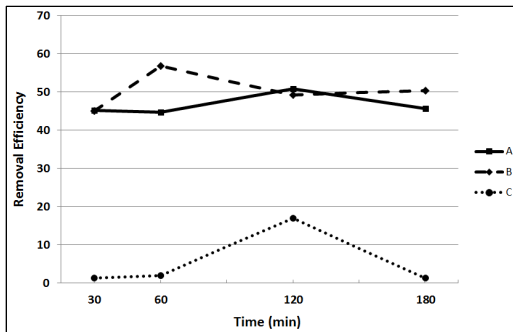


Fig. 2. Nitrate removal efficiency according to the flocculant component.

4.1.2 반응시간에 따른 결과

Fig. 3은 반응시간에 따른 질산성 질소의 제거 정도를 나타낸 그래프이다. 응집제 B의 주입량은 합성폐수의 2 %이다. 그 결과 60분 후에 가장 제거효율이 높았으며, 이후 다시 질산성 질소의 농도가 증가함을 볼 수 있다. 이는 calcium alginate가 완전하게 결합한 형태가 아닌 킬레이트 고리로 결합하고 있어 시간이 지남에 따라 swelling 현상이 일어나고, 가수분해되어 질산성 질소 이온의 일부가 물에 녹아나오는 것으로 사료된다. 따라서 이후 실험에서는 최대 180분까지 반응시간을 제한하였다.

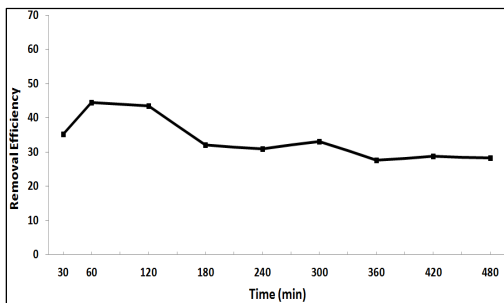


Fig. 3. Nitrate removal efficiency according to the reaction time.

4.1.3 응집제 비율에 따른 결과

Fig. 4는 응집제 비율에 따른 질산성 질소 제거 정도를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 B-1은 1:1, B-2는 1:1.2, B-3은 1:1.5의 비율일 때 질산성 질소 제거율을 나타낸 것이다. 이때 응집제의 주입량은 합성폐수의 0.5 %이다. 그 결과 응집제 B-1일 때 반응 30 분 후에 41.2 %, 응집제 B-2일 때 반응 1시간 후에 42.2 %, 응집제 B-3일 때 반응 1시간 후 44.1 % 질산성 질소가 제거되었다. CaCl₂의 첨가량이 증가할수록 질산성 질소의 제거율도 높아지지만, 제거율의 차이가 미세하며, 경제적인 측면과 시간적 측면을 고려하였을 때, sodium alginate와 CaCl₂의 비율이 1 : 1인 응집제 B-1을 사용하였을 때 가장 적합하다고 판단하였다.

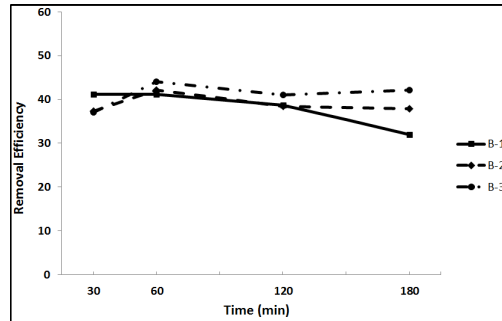


Fig. 4. Nitrate removal efficiency according to the flocculant B.

4.1.4 응집제 주입 양에 따른 결과

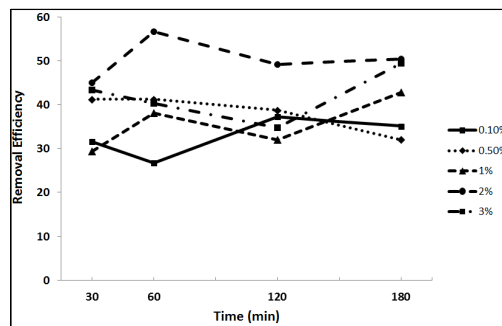


Fig. 5. Nitrate removal efficiency according to the injection rate of the flocculant.

Fig. 5에는 응집제의 주입율에 따른 질산성 질소 제거정도를 나타낸 그래프이다. 응집제로는 B-1을 사용하였다. 그 결과 응집제의 주입량이 2%일 때, 반응 60분 후 56.7%로 가장 제거효율이 뛰어났다.

4.1.5 FE-SEM과 EDS 분석을 통한 침전물의 구조

응집반응 전과 후의 침전물을 FE-SEM 분석과 EDS 분석을 하여 그 결과를 비교해보았다.

Fig. 6과 Table 3에서 탄소, 산소, 나트륨, 염소, 칼슘이 존재하였으며, 이는 calcium alginate의 조성 성분과 일치한다. Fig. 7과 Table 4는 응집 반응 후 침전물의 FE-SEM, EDS 분석 결과이다. 이때 질소 성분이 중량비로 1.88%정도 존재하였으며, 이를 통해 질산성 질소가 calcium alginate와 chelate 결합하여 calcium-nitro-alginate를 형성함을 확인할 수 있었다.

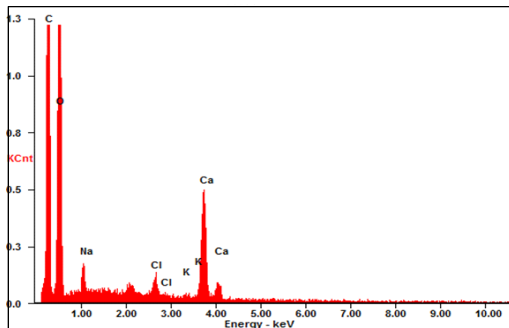


Fig. 6. EDS analysis result of calcium alginate.

Table 3. EDS analysis result of calcium alginate

Element	Wt %	At %
CK	44.94	54.08
OK	47.59	42.99
NaK	0.81	0.51
ClK	0.46	0.19
CaK	6.21	2.24
Matrix	Correction	ZAF

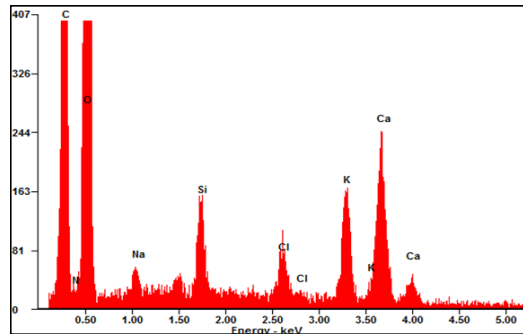


Fig. 7. EDS analysis result of calcium alginate after flocculant.

Table 4. EDS analysis result of calcium alginate after flocculant

Element	Wt %	At %
CK	38.36	49.02
NK	1.88	2.06
OK	44.04	42.25
NaK	0.80	0.53
Sik	1.86	1.02
ClK	1.48	0.64
KK	4.40	1.73
CaK	7.18	2.75
Matrix	Correction	ZAF

5. 결론

Sodium alginate를 이용한 질산성 질소 제거를 위한 본 실험에서 규조토 단독으로 넣었을 때와 규조토와 sodium alginate, CaCl₂를 함께 첨가하였을 때보다 sodium alginate와 CaCl₂만을 첨가하였을 때 킬레이트 결합을 형성하며 질산성 질소를 보다 효과적으로 제거함을 알수 있었다. 이때 sodium alginate와 CaCl₂의 몰비는 1:1이며, 반응시간은 60분, 응집제의 주입율은 합성폐수의 2%일 때 질산성 질소의 제거율이 56.7%로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2015-2016년도 창원대학교 자율연구과제 연구비지원으로 수행된 연구결과임.

References

1. M. Mohsenipour, S. Shahid and K. Ebrahimi, Removal Techniques of Nitrate from Water, *Asian Journal of Chemistry*, **26**(23), 7881-7886, (2014).
2. K. C. Cho, M. H. Lee, J. H. Park and J. T. Jung, A Study on Removal of Dissolved Organic Matter and Phosphorus in Eutrophic Lake by Coagulation Process Using Powdered Activated Carbon, *Korean Wetlands Society*, **14**(4), 629-635, (2012).
3. C. M. Oh and T. S. Hwang, Synthesis and Functionalized Conditions of Quaternized Poly(vinylimidazole-co-trifluoroethyl methacrylate-co-divinylbenzene) Anion Exchange Membrane, *Polymer(Korea)*, **39**(1), 157-164, (2015).
4. G. T. Jeong, S. H. Park, J. H. Park, S. H. Bhang, E. T. Lim and D. H. Park, Study of Factors Influenced on denitrification in wastewater treatment, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **23**(6), 535-540, (2008).
5. J. K. Cho, Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal by Olivine, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, **10**(3), 247-252, (2010).
6. B. Ji, H. Wang, and K. Yang, Nitrate and COD removal in an upflow biofilter under an aerobic atmosphere, *Bioresource Technology*, **158**, 156-160, (2014).
7. S. S. Choi, J. H. Choi, M. J. Kim, Y. S. Lee, J. H. Ha and H. J. Cha, Enhancement of Nitrate Removal Ability in Aqueous Phase Using *Ulmus davidiana* Bark for Preventing Eutrophication, *Appl. Chem. Eng.*, **26**(5), 604-608, (2015).
8. S. M. Lee and W. H. Yoon, Characteristics of Nitrate Nitrogen and Phosphate Removals by Alumina Cement, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, **12**(1), 35-42, (2012).
9. A. Sowmya and S. Meenakshi, Effective removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalised chitosan beads, *Desalination and Water Treatment*, **52**, 2583-2593, (2014).
10. E. T. Lim, G. T. Jeong, S. H. Bang, Y. U. Kim, J. H. Park, S. H. Park and D. H. Park, Practical Demonstration of YPNR Process to Elimination the Total Nitrogen Ingredient in Sewage, *KSBB Journal*, **24**, 291-295, (2009).
11. K. D. Seung, W. R. Ryu, I. H. Kim and M. H. Cho, Removal of Ammonia Nitrogen and Organics from Piggery Wastewater using BACC Process - II. Effect of COD/N on Removal of Nitrogen and Organics, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **16**(2), 140-145, (2001).
12. Y. H. Seon, A Study on Removal of Organics, Nitrogen and Phosphorus of Domestic Wastewater in Pilot-Scale Upflow Packed Bed Column Reactor, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **22**(4), 191-196, (2007).
13. J. H. Sim, S. H. Kang and H. J. Seo, Study on the Improvement of Nitrate Removal Efficiency in Multi-Step Electro-chemical Process, *J. of KSEE*, **30**(2), 155-160, (2008).
14. J. K. Lee, D. Y. Kim and Y. S. Tak, Transformation of Nitrogen in the Form of Nitrate into Ammonia by Electrochemical Reaction, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 1013-1016, (2008).
15. Y. G. Kim and I. H. Cho, A Study on the Removal of Nitrogen and Phosphorus of Municipal Wastewater with Biological Coated Media, *Korean Journal of Environmental Health*, **32**(1), 27-35, (2006).
16. E. Y. Jo, S. M. Park, I. S. Yeo, J. S. Moon, J. Y. Park, J. C. Kim, Y. S. Kim and C. H. Park, Study on the Removal

- Efficiency of Nitrogen and Phosphorus in Wastewater Treatment System Using Magnetite Powder, *Journal of Fluid Machinery*, **18**(2), 43-47, (2015).
17. F. Sun, B. Sun, J. Hu, Y. He and W. Wu, Organics and nitrogen removal from textile auxiliaries wastewater with A²O-MBR in a pilot-scale, *Journal of Hazardous Materials*, **286**, 416-424, (2015).
 18. Y. S. Sun, A. L. Li, H. H. Ren, X. P. Zhang and C. Wang, Removal of residual nitrate ion from bioactive calcium silicate through soaking, *Chinese Chemical Letters*, **27**, 579-582, (2016).
 19. C. G. Kim, Removal of Ammonium and Nitrate Nitrogens from Wastewater using Zeolite, *Korea Organic Resource Recycling Association*, **24**(1), 59-63, (2016).
 20. M. H. Jang, H. J. Kim, Y. D. Kim, C. H. Park, M. H. Lee, S. W. Eom and M. Y. Kim, Comparison and Evaluation of Manual and Automated Methods for Measurement of Total Nitrogen and Total Phosphorus in Aquatic Environmental Samples, *Report of S.I.H.E.*, **45**, 161-170, (2009).