질산성 질소 처리를 위한 이온교환막 활용에 대한 문헌 연구 및 적용성 고찰

이수호* · 박소미 · 김은식†

전남대학교 환경시스템공학과
*희명솔레니스㈜

Literature Review and Applications for the Removal of Aqueous Nitrate-nitrogen (NO_3-N) by Ion Exchange Membrane Technology

Soo-Ho Lee* · Somi Park · Eun-Sik Kim†

Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University
**Solenis Hoimyung Co., Ltd.*

Abstract

This paper reviewed for the introduction of ion exchange membranes and electrodialysis process for treatment of water and wastewater. It included the background theories of ion exchange (IX) membrane, types of IX membrane and the applications of electrodialysis processes. In addition, it showed the case studies for the development of ion exchange membrane in order to treat various sources of water which contaminated by nitrate-nitrogen (NO_3-N). In conclusion, it was suggested the future investigations of groundwater treatment methodologies contaminated by NO_3-N in Korea.

Keywords : Nitrate-nitrogen, Ion exchange membrane, Electrodialysis, Groundwater

1. 서 론

지하수의 주요 오염물질은 질산성 질소(nitrate), 농약류(pesticide), 휘발성유기화합물(VOC, volatile organic compound) 그리고 석유화학 제품 순으로 알려져 있다. 2006년 환경부에서 실시한 전국 지하수 수질측정망 운영결과를 보면, 4,740개 조사지점 중 299개(6.3%) 지점이 수질기준을 초과하였고, 측정망의 유형별로는 오염우려지역 136개소 (9.4%), 일반지역 98개소 (4%), 국가 관측망 65개소 (7.4%)가 초과 하였다. 연도별 초과율은 전반적으로 증가 하고 있는 추세로 분뇨처리장 인근 지역이나 도시주거지역에서 주로 일반세균, 질산성질소, 대장균수 등의 원인 물질로 빈번하게 등장하고 있다[1].

그 중에서도 농·어촌지역의 지하수에 이온성 물질로 녹아 있는 질산성질소(NO_3-N)는 거의 제거되지 않고 수십 년 동안 잔류하게 된다. 이러한 질산성질소가 다량 포함된 음용수를 유아나 산모가 장시간 섭취 할 경우 소화기관에서 독성이 강한 아질산성질소(NO_2-N)로 환원되고 아질산성질소가 혈중의 헤모

†Corresponding author E-mail: eskim@jnu.ac.kr

글로빈과 반응하여 산소결핍증의 하나인 청색증을 유발하는 것으로 알려져 있다[2]. 이에 전 세계의 국가들은 물론 우리나라에서도 수중의 질산성질소 농도를 약 10 mg/L이하로 강력히 규제를 하고 있다.

질산성질소에 의한 오염을 해결하기 위하여 전통적으로 증류법과 이온교환수지(ion exchange resin)를 이용한 이온교환법, 생물학적 탈질 방법(biological denitrification) 등이 사용되고 있다[3]. 증류법은 에너지비용이 많이 들고 이온교환수지를 이용한 이온교환법은 2차 오염의 우려가 있으며, 운전이 용이하지 않은 단점이 존재한다. 생물학적 탈질 방법은 운전이 어렵고 시간이 오래 걸리는 문제점을 가지고 있다. 최근에는 역삼투막(RO, reverse osmosis membrane)을 이용한 막여과법을 많이 사용하고 있다. 그러나 이 공정은 투과량이 적은 역삼투막과 고압펌프를 사용하며 염소 소독에 대한 전처리가 동반되어야 하며 막의 수명이 2-3년으로 짧고 전기비용이 높으므로 소규모 처리장에서 높은 운전 및 관리비용이 요구되는 단점이 있다.

이에 반해 이온교환막은 관리의 효율성이 좋고, 분리막의 내구성이 10년 이상으로 우수하며 회수율이 90%로 높으며 전기비용이 낮다는 점에서 각광을 받고 있다. 최근 미국의 GE에서는 플로리다주에 수만톤 규모의 간수(Brackish Water)에서 농업용수 생산플랜트를 건설 운전하였으며 정밀여과막(MF, micro-filtration)-역삼투막(RO) 공정에 비해 운전비가 50% 이하로 경쟁력이 있음을 확인하였다. 또한 2009년 스페인에 20만 톤 규모의 전기투석을 이용한 정수처리 플랜트를 수주하였으며, 일본의 ASTOM사에서는 도서지방을 대상으로 수천톤 규모의 전기투석플랜트 수십기를 설치하여 성공적으로 운전 중에 있다[4].

국외에서 이온교환막의 적용에 대해 활발히 연구 개발되고 있는 점에 반해 현재 국내에서는 이러한 공정에 사용할 수 있는 이온교환막이 아직 국산화되지 않고 있으며, 최근 수자원공사에서 일본의 설비를 적용하여 지하수나 강물에서 질산성질소의 제거에 대한 적용가능성을 조사하는 실정이다. 따라서 향후 농촌이나 해안 또는 섬에 상기의 이온교환막 적용기술이 확대될 경우 외화 유출의 가능성이 제기되고 있다.

본 연구에서는 지하수내 질산성질소 등과 같은 유해한 음이온을 제거하는데 핵심기술 요소 중의 하나인 이온교환막에 대한 이론적 배경, 종류 및 개발 사례에 대한 문헌조사 연구를 실시하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 질산성질소

지하수의 오염물질인 질산성질소는 사육되는 동물이나 인체에 여러 가지 형태로 건강을 해치게 된다. 질산성질소의 직접적인 독성은 무시해도 좋으나 2차, 3차적인 영향을 발생시킬 수 있다. 2차적인 독성은 미생물에 의해서 질산성질소가 아질산성질소로 환원됨으로써 초래된다. 환원된 아질산성질소는 혈관으로 흡수되어 헤모글로빈과 반응하여 혈액의 산소 전달 기능을 부분적으로 상실시킬 수 있다.

미국 환경청(United States Environmental Protection Agency)의 자료에 의하면 질산성질소의 MCLs(maximum contaminant levels)을 10 mg NO_3-N/L로 설정하고 있으며, 캐나다의 경우 질산성질소와 아질산성질소를 따로 측정하여 10 mg NO_3-N/L와 3.5 mg NO_2-N/L로 각각 규정하고 있다[5]. 우리나라의 질산성질소 농도 기준을 Table 1 에 나타내었다.

Table 1. Nitrate criteria of the groundwater in Korea

구분	음용수	생활용수	농업용수	공업용수
농도 (mg as NO_3-N/L)	10.0	20.0	20.0	40.0

2.2. 이온교환막

2.2.1. 이온교환막의 정의

이온교환막은 수용액 중의 이온을 선택적으로 분리할 수 있는 이온 선택성막으로서 연료전지 및 유기산을 정제하는 전기투석(ED, electrodialysis), 산-염기 생산을 위한 바이폴라막 전기투석(Bipolar ED) 등에 폭넓게 이용되고 있다[6]. 이온교환막은 얇은(100-300 μm) 평판 형태의 고분자막으로 양이온작용기 또는 음이온작용기가 고정되어 선택적으로 이온을 이동시키는 구조를 가진다. 따라서 전기적으로 중성인 물질이나 용매 등은 막내로 투과하지 못한다. 이온교환막은 포화재생이 자체 내에서 연속적으로 진행되므로 기존의 이온교환수지와 같은 재생공정이 필요하지 않으며 분리 및 농축이 가능하다[6].

2.2.2. 이온교환막의 원리

이온교환막은 양이온 또는 음이온 교환기를 가진 고분자를 포함하고 있는 막으로써, 내부 고분자 구조에 많은 이온화 에너지를 함유하고 있다. 이온교환막의 도식은 Fig. 1에 나타내었다[7].

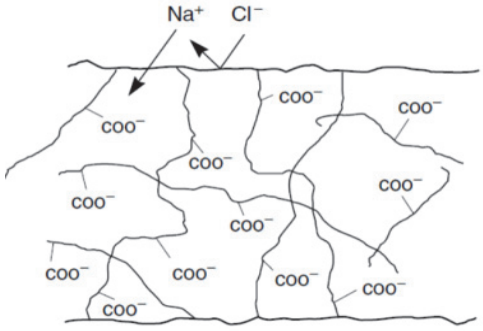

Fig. 1. Schematic diagram of ion exchange membrane.

이온성 functional group은 고분자 구조물(polymer matrix)에 고정되어 있고, 다른 이온종은 이동성이 있으며 고정 이온과 정전기적으로 결합하고 있어서 치환이 가능한 이온이다. 이러한 고정 이온 때문에 격막에서는 볼 수 없는 특징인 선택적으로 이온을 흡착 및 확산에 의해 투과시키는 분리능이 있다. 이온의 배제하는 정도를 도난배제율(Donnan-exclusion)이라 하고 막의 선택성에 큰 영향을 미친다[8].

2.2.3. 이온교환막의 합성

이온교환막의 합성 방법은 균질 합성, 불규칙 공중합, 블록 공중합, 침투, 그리고 불균질 합성 방법 등 으로 분류 된다[9]. 균질 합성 방법은 이온교환기가 있는 단량체를 고분자화 하는 방법과 고분자에 이온교환기(ion functional group)를 도입하는 방법이 있다. 불규칙 공중합 방법은 이온교환기가 첨가된 당량체와 다른 단량체를 공중합 시키는 방법과 불규칙 공중합체에 이온교환기를 도입하는 방법이 있다. 블록 공중합 방법은 이온교환기가 있는 단량체와 없는 단량체의 블록 고중합법, 비활성 고분자에 이온교환 단량체를 접목시키는 방법, 그리고 비활성 고분자에 단량체를 접목시킨 뒤 그 단량체에 이온교환기를 도입하는 방법이 있다.

2.2.4. 이온교환막의 종류

이온교환막은 작용기에 따라 양이온 교환막(CEM, cation exchange membrane)과 음이온 교환막(AEM, anion exchange membrane)의 두 가지 형태로 구분한다. 양이온 교환막은 음전하의 작용기를 포함하고 있으며 고정 작용기(fixed functional group)로는 SO_3^-, COO^-, PO_3^{2-} 등을 사용하며 양이온을 선택적으로 교환한다. 음이온 교환막은 양전하의 작용기를 포함하고 있으며 고정 작용기로 NH^{3+}, NH^{2+}, NH^+ 등을 사용한다. 이온교환막은 최근 고분자 이온교환막의 합성기술이 발전함에 따라 전기저항과 이온선택성이 우수한 막이 개발되고 있으며 그 기능에 따라 더욱 세분

화 되고 있다. 이온을 선택적으로 분리할 수 있는 특정이온 선택막, 유기물질의 투과도를 높일 수 있도록 가교도(degree of cross-linking)를 조절한 막오염 방지 이온 교환막, 염기 용액에 대한 안정성이 증가된 염기안전성 음이온 교환막 등이 개발되었다.

2.3. 전기투석법(electrodialysis)

2.3.1. 전기투석법의 정의

이온교환막을 사용한 분리막조(stack)의 양단에서 공급되는 직류전원에 의해 형성되는 전기장을 구동력으로 하여 이온성 물질을 분리하는 공정이다. 이온교환막은 전해질 용액에서 막 내부의 고정이온(fixed ions)의 작용에 의하여 대응이온(counter ion)의 선택투과성을 나타낸다. 양이온 교환막은 양이온을 선택적으로 투과시키며, 음이온 교환막은 음이온을 선택적으로 투과시키게 된다. 전기투석은 탈염(desalt)을 목적으로 하는데, 이는 염(salt, MX)이 희석조로 유입되면 전위구배 하에서 양이온(M^+)은 양이온 교환막을 통과하여 음극 쪽으로 이동하며, 음이온(X^-)은 음이온 교환막을 통과하여 양극쪽으로 이동하여 희석조 양 옆의 농축조로 이동하게 되어 탈염공정을 수행하게 되는 것이다. 공정에 대한 모식도는 Fig. 2에 나타내었다.

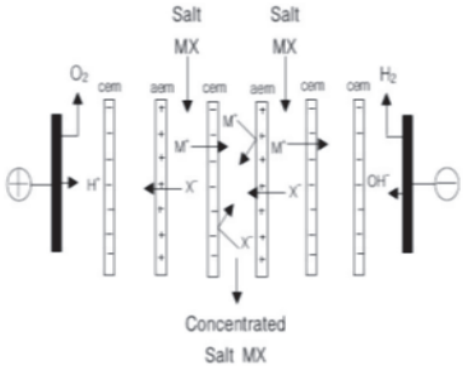

Fig. 2. Schematic diagram of the principle of desalting electrodoalysis.

2.3.2. 전기투석법의 활용

전기투석 공정은 이온성 물질을 분리 정제하는 공정에서 다양하게 활용되고 있다. 우선 환경 분야에서는 정수의 연수화 공정, 질산성 질소 제거 공정, 도금폐수 중에서 유가 금속의 회수 공정, 중금속 제거 공정, 원자력발전소의 일차 냉각계통에서 발생하는 방사성 물질 제거 공정, 정유 폐액의 탈염 공정, 정수처리 공정, 중수도 공정 및 고도정수처리 공정 등에 적용된다. 또한 식품산업에서는 아미노산이나 유기산의 분리정제 공정, 유가공품 제조업의 탈염공정, 식염제조 공정, 유장(cheese whey)의 탈염, 당(sugar) 정제과정에서의 탈색공정 등 최종 제품을 얻기 위한 정제과정으로 폭 넓게 활용되고 있다. 이 외에도 전자산업이나 자동차 산업에서의 초순수 제조공정, 철강 산업에서 금속이나 산회수하는 공정, 의약산업의 최종제품 분리정제 공정 등에서도 전기투석과 이를 응용한 전기탈염

Table 2. Industrial applications of electrodialysis

응용분야	분리막 종류	비고
간수 탈염 (Brackish water desalination)	AEM&CEM	
보일러, 산업용수 (Boiler feed water, industrial water)	AEM&CEM	스케일링 고비용
정제염 생산 (Production of table salt)	AEM&CEM	고비용
무독성 처리 (Nontoxic treatment)	AEM&CEM with electrode	제거효율
식품 및 약품산업 (Food and pharmaceutical industries)	AEM&CEM	분리막 오염
확산투석 (Diffusion dialysis)	CEM	고비용
초순수 제조 (Ultrapure water)	AEM&CEM with IX resin	공정 신뢰도

공정은 점차 안정된 기술로 인정받으면서 실제 적용이 늘어나고 있는 추세이다. Table 2에서는 전기투석의 응용분야에 대해 보여주고 있다.

가. 탈염을 이용한 식수 제조

해수 담수화의 경우 일본, 쿠웨이트 등 현재 활발하게 이용되고 있는 공정이다. 탈염 방법으로는 역삼투막(RO), 증발법, 냉동법 등이 이용되고 있으나 전기투석공정이 다른 공정과 비교하여 경쟁력을 지니고 있는 것으로 알려져 있다[9]. 전기투석 공정은 다른 공정과는 달리 짧은 역사에도 불구하고 대규모 공정을 도입하고 있는데, 가장 주된 이용은 해수담수화 공정이다. 비교적 낮은 농도 (5000 ppm as TDS(total dissolved solids))에 대하여 경제적인 공정으로 인정을 받고 있다.

해수담수화의 경우, 스케일링(scaling) 등에 의한 막오염으로 인한 투과유량(flux)의 감소 및 농도분극(concentration polarization) 현상이 일어나기 때문에 양극과 음극의 극을 주기적으로 변화시켜 막오염현상 및 농도분극 현상을 제어할 필요가 있다. 이를 위하여 현재 담수화공정에 투입된 전기투석의 방법은 역전기투석(EDR, electrodialysis reversal)이 주로 이용되고 있다[10].

나. 식염의 제조

해수를 이용하여 식염을 제조하는 전기투석은 염화나트륨을 200 g/L 까지 농축을 할 수 있으며, 식염을 제조하기 위하여 낮은 비용 일가이온에 대한 높은 선택투과성 등이 요구되어 진다[10].

다. 환경 친화적인 처리 공정

폐수처리 공정에서 전기투석공정을 응용하고 있는 분야로서 가장 널리 알려진 공정은 전기도금폐수의 재활용이다. 이 공정의 경우 공업용수의 재순환 및 금속이온의 회수가 주된 공정이다[4]. 상수원에는 여러 가지 다양한 무기이온 등이 포함되어 있는데 이러한 이온 등을 제거하기 위하여 침전/여과 방법, 이온교환법 외에 한외여과 등의 압력을 구동력으로 하는 막분리 공정이 사용되는데 전기투석 공정도 무기이온의 제거를 위하여 사용할 수 있다[11].

3. 결과 및 고찰

3.1. 질산성질소에 의해 오염된 수질의 처리 방향

질산성질소와 관련된 문제는 단일한 솔루션이 존재하는 것은 아니며 여러 가지 공학적 개별 요소의 고려를 필요로 한다. 이온교환막뿐만 아니라 이외의 방법들, 가령 예를 들어 질산성질소에 의해 오염된 지하수를 처리할 경우, 혼합, 심부 또는 새로운 관정의 착암(drilling a deeper or a new well), 대형 시스템으로의 연결, 여러 개의 소형 시스템의 연결을 통한 새로운 대형 시스템의 개발, 역삼투막(reverse osmosis)의 적용 등 다양한 방법이 존재하고 있다[12]. 따라서 여러 가지의 상황을 종합적으로 고려한 후에 효율성을 검토하여야 할 것 이다.

또한 처리 규모에 따라서 모든 사용자를 위한 사회 공공 시스템에서의 처리를 할 것인지, 또는 진입점에서의 처리 또는 사용점에서의 처리를 할 것인지 판단해야 한다. 그 이후 염의 농도에 따른 기술적인 선택(예: 역삼투막의 활용 또는 이온교환막을 이용한 전기투석 등)을 고려하여 결정 하여야 한다.

3.2. 소규모 수처리 시스템 방안

본 연구에서 주목하고 있는 질산성질소 오염의 경우, 기초적인 환경학적 수처리 공정(예: 응집, 응결, 흡착 및 필터링 등)으로 처리를 할 수 있는 용존 물질이 아니므로 미국 캘리포니아 및 EPA 사례에서도 보여주듯이 역

삼투막 공정 또는 이온교환막 공정을 통해서 질산성 질소에 대한 처리 기대를 할 수 있다.

질산성질소 처리를 위한 분리막 수처리 시스템의 보급에는 몇 가지 고려사항이 필요하다. 일단, 현재의 질산성질소로 인한 오염의 분포가 어떻게 되고 있는지를 정확하게 파악하는 것이 필요하며, 지자체의 규모, 공급 가구의 규모, 유입수의 수질에 따른 사용점 처리 또는 진입점 처리에 대한 장단점의 비교 분석이 필요하다.

이를 위하여 우선적으로, 질산성질소를 목표 물질로 하여 고효율로 제거할 수 있는 이온교환막 또는 역삼투 분리막에 대한 연구가 선행되어야 한다고 판단되며, 국내의 경우 실정에 맞게 적용할 수 있는 시스템의 개발 및 보급이 필수적이다. 예를 들어 기존에 설치되어 있는 급수를 위한 관거 또는 공정에 배관을 추가적으로 설치하여 수처리 장치를 연결을 하면 바로 공정 운전이 가능할 수 있게 하는 장치 또는, 이온 제거를 위한 분리막 수처리 장치 외에 부가적으로 최초 흡착 및 필터링을 할 수 있는 여과막 모듈과 수처리 후 음용수 기준을 맞출 수 있는 소독 모듈이 복합적으로 구성되어 있는 시스템의 개발 등이 필수적으로 고려되어야 한다고 판단된다.

3.3. 수처리 시스템 대형화 방안

분리막 수처리 장치의 경우, 장치가 대형화 될수록 많은 에너지의 소모를 유도하기 때문에 에너지 보급을 위해 요구되는 기계설비에 대한 판단(예: 설비의 규모 및 설비 운용을 위한 경제성 등)이 필수적으로 뒷받침되어야 한다. 이를 위해 분리막 모듈(module)의 개발 및 최적화를 통해 분리막의 단위면적당 수처리 효율을 증가시켜 일일 수처리 양은 증가시키고 장치의 규모는 감소하는 것이 중요하다. 더불어 대형화를 실시하였을 때 유지비용의 대부분을 차지할 수 있는 에너지 비용의 절감을 위해 부가적인 에너지 설비(예: 태양광 설비) 등을 이용하여 전력 소요비를 감소할 수 있는 방안을 모색할 수도 있다. 이를 위한 학제간 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

질산성질소 처리를 위한 이온교환막의 적용 가능성에 대해 고찰하여 볼 때, 현재의 실정을 정확히 파악하고, 장기적인 수질관리계획 하에 물의 재이용에 대한 인식의 변화와 함께 분리막 수처리 장치의 보급이 이루어진다면 안전성이 보장되며 더 나아가 상수도를 위한 예산을 절감할 수 있는 효과를 볼 수 있다고 판단된다.

사 사

본 연구과제는 환경부지정 전남녹색환경지원센터의 연구비지원에 의해 수행된 연구과제입니다.

References

1. 환경부 보도자료 (2006). 2006 전국 지하수 수질측정망 운영결과. 상하수도국 토양지하수과.
2. Zakrzewski, S.F. et al., (1991). Principles of Environmemtal Toxicology, American Chemical Society, Washington. D. C., U. S. A.
3. 최의소 (2001). 상하수도공학. 청문각
4. 배병욱 (2000). 지하수내 질산성질소 제거를 위한 이온교환공정의 작용. 대전대학교
5. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (1998). Extending electroless Nickel bath life using electrodialysis.
6. 황의선 (2006). 전기투석공정을 이용한 황산암모늄 폐액의 재활용 연구. 공주대학교 대학원 석사학위 논문.

7. Richard Baker (2012). Membrane Technology and Applications. Wiley-Blackwell.

8. Yamauchi, A. et al., (1991). Relation between transport number and concentration of Donnan salt in membranes. Desalination, 80(1), pp. 61~70

9. Kohuchi, Y., (1985). Developing membrane techniques and its applications-ion exchangemembrane, Tokuyama Corp.

10. Bauer, B. (1988). Development of bipolar membranes. Desalination. 68(2-3), pp. 279~292.

11. www.elitewater.com

12. California Nitrate Project (2012). Addressing Nitrate in California's Drinking Water. Center for Watershed Sciences University of California, Davis.