

MEUF에 의한 질산성 질소 제거에 관한 연구

백기태¹ · 이현호² · 김보경¹ · 김호정¹ · 양지원^{1*}

¹한국과학기술원 생명화학공학과 환경복원연구실

²LG 환경안전연구원

Characteristics of Nitrate Removal Using Micellar-enhanced Ultrafiltration

Kitae Baek¹ · Hyun-Ho Lee² · Bo-Kyong Kim¹ · Ho-Jeong Kim¹ · Ji-Won Yang^{1,*}

¹National Research Lab. for Environmental Remediation, Dept. of Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST

²LG Institute of Environment & Safety

ABSTRACT

Feasibility of micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of nitrate was investigated using cationic surfactants, cetylpyridinium chloride and octadecylamine acetate. The removal of nitrate increased as the molar ratio of surfactant increased. With the molar ratio of 3, at least 80% of nitrate was removed, while > 98% of nitrate was removed at the surfactant molar ratio of 10. Octadecylamine acetate showed higher removal efficiency of nitrate and higher rejection of surfactant than cetylpyridinium chloride because of the accessibility of nitrate to surfactant micelles due to head group of surfactant. Octadecylamine acetate turned out to be a better surfactant than cetylpyridinium chloride for micellar-enhanced ultrafiltration to remove nitrate from groundwater.

Keywords: nitrate, micellar-enhanced ultrafiltration, cetylpyridinium chloride, octadecylamine acetate

요약문

질산성 질소 제거를 위해 미셀 형성을 이용한 한외여과(MEUF) 공정의 타당성을 양이온성 계면활성제인 octadecylamine acetate(ODA)와 cetylpyridinium chloride(CPC)를 사용하여 조사하였다. 3 몰비의 계면활성제를 가지고 최소 80%의 질산성 질소를 제거할 수 있었으며, 10 몰비의 계면활성제로는 98% 이상의 제거율을 얻을 수 있었다. ODA가 CPC 보다 높은 질산성 질소와 계면활성제 제거율을 보였으며, 이는 계면활성제 구조상 ODA의 머리부분이 CPC의 머리 부분보다 질산성 질소의 접근이 용이하기 때문이다. MEUF 공정은 질산성 질소를 효과적으로 제거할 수 있으며, CPC 보다 ODA가 질산성 질소를 제거하기 위해 더 바람직한 계면활성제이다.

주제어 : nitrate, 미셀 한외여과, cetylpyridinium chloride, octadecylamine acetate

1. 서 론

산업의 고도화, 인구의 증가 그리고 생활수준의 향상으로 용수의 수요가 급증함에 따른 지표수의 부족과 오염문제가 가속화되면서 새로운 용수자원으로 지하수에 대한 관심이 고조되고 있다. 그러나 지표수는 물론 지하수의 상당량은 중금속, 지하저장 시설에서 누출된 유기화합물, 또

는 질산성 질소에 의해 오염된 것으로 보고되고 있다. 2001년 전국의 공단, 농촌, 도시 지역 등 1510 지점의 지하수 오염 실태를 조사한 환경부의 자료에 의하면 48곳에서 음용수의 수질 기준치를 초과한 양의 질산성 질소가 검출되었으며, 또한 무려 4배를 초과하는 곳도 있었다¹⁾.

질소는 통상 토양 미생물에 의해 토양 중에 고정되기는 하지만 그 양이 대단히 적어서 자연 산림의 지하수 중의

*Corresponding author : jwyang@kaist.ac.kr

원고접수일 : 2003. 4. 14 계재승인일 : 2003. 5. 15

질의 및 토의 : 2003. 9. 30 까지

질산성 질소의 농도가 5 mg/l를 초과하는 경우는 매우 드물다. 따라서 지하수 중의 고농도의 질산성 질소의 오염은 인간 및 산업 활동과 깊은 관계가 있으며 주요한 질산성 질소 오염원으로 비료, 축산폐수나 생활폐수의 토양침투 등을 들 수 있다^{2,4)}.

질산성 질소는 영아나 임산부에게 잠재적인 위해도를 가진다. 왜냐하면 질산성질소는 영아의 위에서 아질산성 질소로 환원되며 아질산성 질소는 다시 헤모글로빈과 결합하여 산소전달을 막아 청색증을 일으키는 것으로 보고되어 있다. 또한 특정환경에서는 아질산성 질소로 더 많이 환원되어 nitrosamine이라는 발암성 물질을 형성한다고 알려져 있다³⁾. 따라서 세계 보건기구에서는 음용수 중의 질산성 질소 농도를 10 mg/l 이하로 규정하고 있다³⁾.

질산성 질소로 오염된 지하수를 처리하는 방법으로는 화학적 환원법^{5,6)}, 생물학적 탈질법⁷⁾, 이온교환법²⁾, 나노여과나 역삼투막법⁸⁻¹¹⁾ 등이 있다. 이들 중 이온교환법은 경제적인 측면에서 설비 비용이 적으나, 이온수지의 재생을 위해 염을 다량 첨가해야 하기 때문에 운전비용이 많이 들고 부식성이 높다는 문제점을 지니고 있다⁴⁾. 생물처리법은 유기물이 다량 함유된 지표수 처리에 많이 사용되는 방법으로 부산물의 걱정이 없고, 가장 경제적이라고 알려져 있으나 지하수에 적용하기 위해서는 탄소원을 첨가해야 할 필요가 있다⁴⁾. 역삼투막법은 반투막의 한쪽에 기계적인 압력을 가하여 불순물을 포함하지 않은 물을 반투막의 반대편으로 얻는 방법이다. 그러나 이는 운전비가 많이 들어 지하수 처리에 적용하기에는 한계가 있다⁴⁾.

최근에 저가의 고분자 분리막이 개발되면서 나노여과 등의 분리막을 지하수처리에 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다^{8-11,14-18)}. MEUF(micellar-enhanced ultrafiltration)

는 저분자량의 유기화합물이나 이온성 물질에 대한 계면활성제 분자집합체인 미셀의 가용화 능력과 한외여과막의 분리능력을 결합한 분리공정이다¹²⁻¹⁸⁾. 양이온성 계면활성제는 미셀한계농도(CMC) 이상의 농도에서 60-200개의 계면활성제 분자들이 거대분자나 미셀을 형성하면서 서로옹집된다. 그러므로 양전하로 하전된 미셀과 결합된 질산성 질소-미셀 복합체는 약 50,000 Da의 분자량을 가지는데 역삼투막보다 작은 압력에서도 큰 막투과도를 가진 한외여과막에 의해 선택적으로 제거될 수 있다. 질산성 질소를 제거하기 위한 MEUF 공정의 모식도를 그림 1에 나타내었다.

본 연구의 목적은 질산성 질소로 오염된 지하수를 처리하기 위한 방법으로서 MEUF 공정의 적용성과 질산성 질소 제거율에 미치는 인자들의 영향을 파악하고, MEUF 공정에 적합한 계면활성제를 탐색하는데 있다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 계면활성제로 cetylpyridinium chloride(CPC: Sigma)와 octadecylamine acetate(ODA: TCI chemical), 질산성 질소는 sodium nitrate(Sigma)를 사용하였다. 한외여과는 400 ml 용량의 회분식 한외여과장치(Amicon)와 유효면적 46 cm²이고 차단분자량(molecular weight cut-off: MWCO)이 3,000(YM3, Amicon)Da과 10,000(YM10, Amicon) Da인 regenerated acetate 막을 사용하여 수행하였다.

한외여과를 수행하기 전에 용액을 제조하여 미셀 형성 및 미셀과 질산성 질소의 평형상태를 확인하기 위해 12시간 이상 방치하였다. 한외여과는 회분식 한외여과기에 압력차

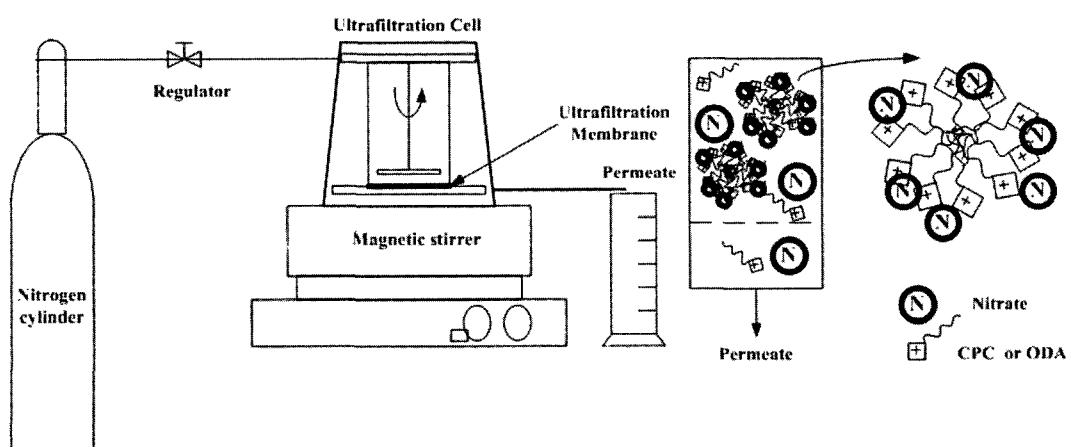


Fig. 1. Schematic diagram of micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of nitrate.

아를 2 bar로 유지하였고, 처음 3분 동안 배출한 이후에 시료를 채취하였다. 투과액의 질산성 질소, CPC, ODA 농도는 UV/VIS spectrophotometer(HP 8452A, USA)를 사용하여 232 nm, 258 nm, 400 nm에서 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MEUF에서 질산성 질소 제거 특성

질산성 질소(nitrate)의 제거율을 질산성 질소와 첨가된 계면활성제인 CPC의 몰비의 함수로 나타내었다(Fig. 2-A&B). 일반적으로 MEUF 공정에서 오염물의 제거율은 첨가된 계면활성제의 양에 비례하여 증가한다. 본 실험에서도 첨가된 CPC/nitrate의 몰비가 증가함에 따라 서서히 제거율이 증가하는 것을 확인하였다. 몰비가 1:1에서 제거율은 38%였으나, 몰비가 1:2, 1:4, 1:6, 1:10으로 증가함에 따라 제거율은 각각 62%, 80%, 88%, 92%로 증가

하였다. 한외여과막의 기공 크기가 MWCO가 10,000에서 3,000으로 줄어듦에 따라 질산성 질소의 제거율은 몰비 1:6까지는 약 2.4% 증가하였으며, 1:10의 몰비에서는 92%까지 제거되었다. 일반적으로 MEUF공정에서 계면활성제와 오염물의 몰비가 동일하면, 오염물의 농도가 증가하여도 제거율은 유지되거나 약간 증가하는 것이 일반적이다. 국내의 지하수 오염 현황을 고려할 때, 약 50 ppm의 질산성 질소의 약 80% 이상이 제거되면, WHO에서 제시한 기준을 충족할 수 있다.

MEUF에서 계면활성제는 공정의 성능에 가장 많은 영향을 미치는 변수이다. 지하수 처리에 MEUF 공정을 적용하기 위해서는 공정의 성능 즉 제거율뿐 아니라 몇 가지 중요한 다른 요소도 고려되어야 한다. 질산성 질소와 같은 음이온성 물질을 제거하기 위해서는 양이온성 계면활성제를 사용해야 한다. 양이온성 계면활성제는 음이온과 무기염형태로 존재하게 된다. 양이온성 계면활성제는

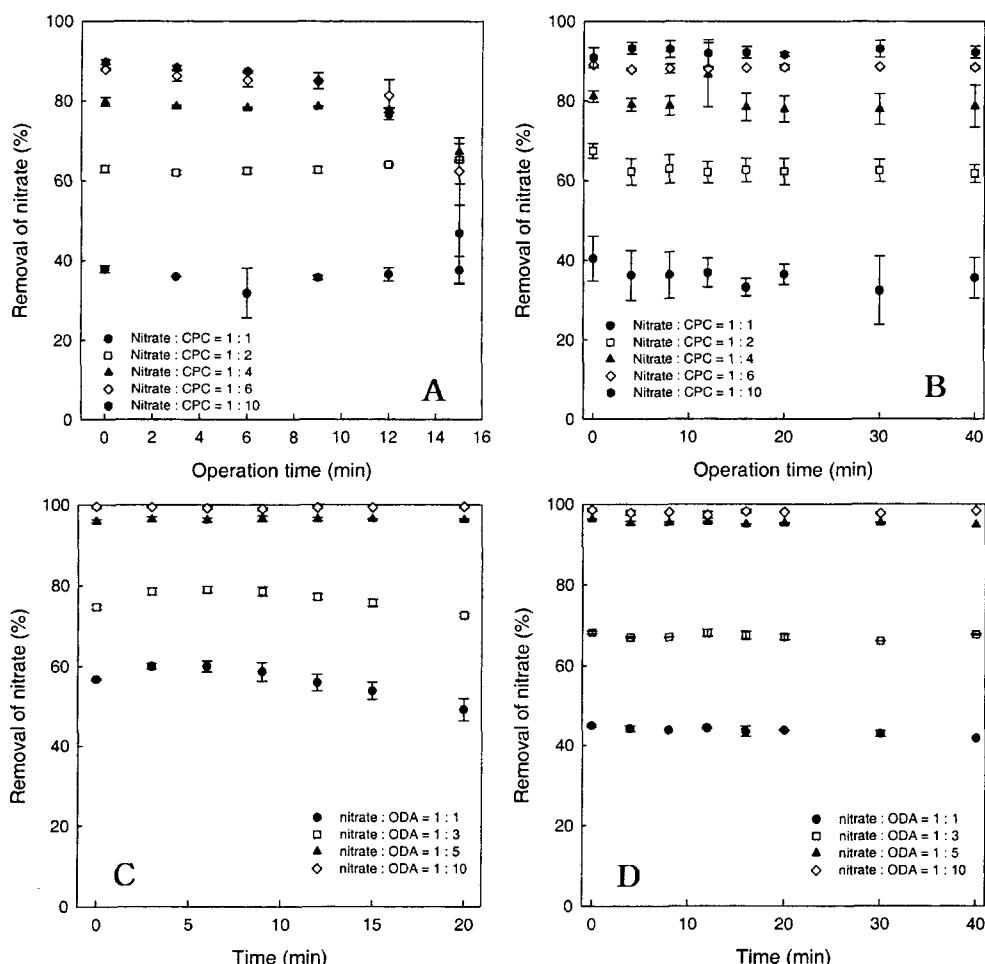


Fig. 2. Removal of nitrate in micellar-enhanced ultrafiltration. (A) CPC with MWCO of 10,000 (B) CPC with MWCO of 3,000 (C) ODA with MWCO of 10,000 (D) ODA with MWCO of 3,000.

수용액상에서 해리되어 양이온 계면활성제와 무기 음이온으로 존재하게 된다. 양이온은 질산성 질소와 결합하여 한 외여과 막에 의해 제거되지만, Cl^- 나 SO_4^{2-} 와 같은 무기 음이온은 유출수에 그대로 존재하게 된다. 따라서 계면활성제의 첨가는 counter ions의 증가를 가져오게 된다. 이러한 counter ions은 과량 존재 할 경우 역시 지하수 오

염이 가중된다. 따라서 본 연구에서는 counter ion으로 Cl^- 를 가지는 CPC와 함께 counter ion으로 아세테이트 이온을 가지는 octadecylamine(ODA)를 이용하여 질산염 제거를 수행하였다. 아세테이트 이온은 자연계에서 미생물에 의해 쉽게 분해된다.

그림 2-C&D에서 ODA를 사용한 MEUF 공정에서 질

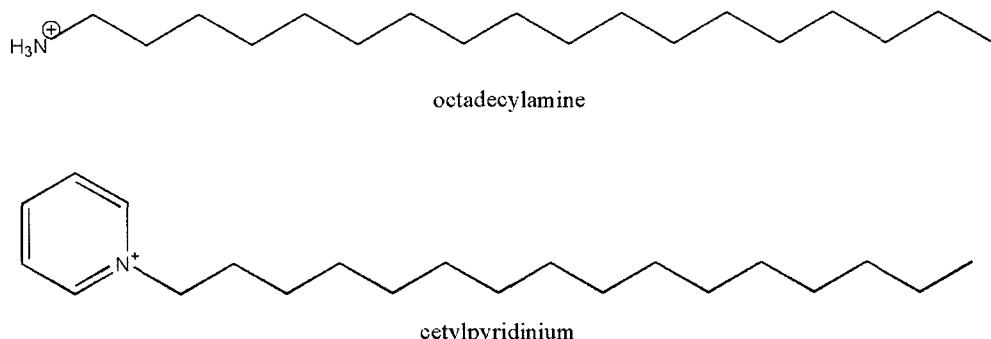


Fig. 3. Structures of octadecylamine and cetylpyridinium.

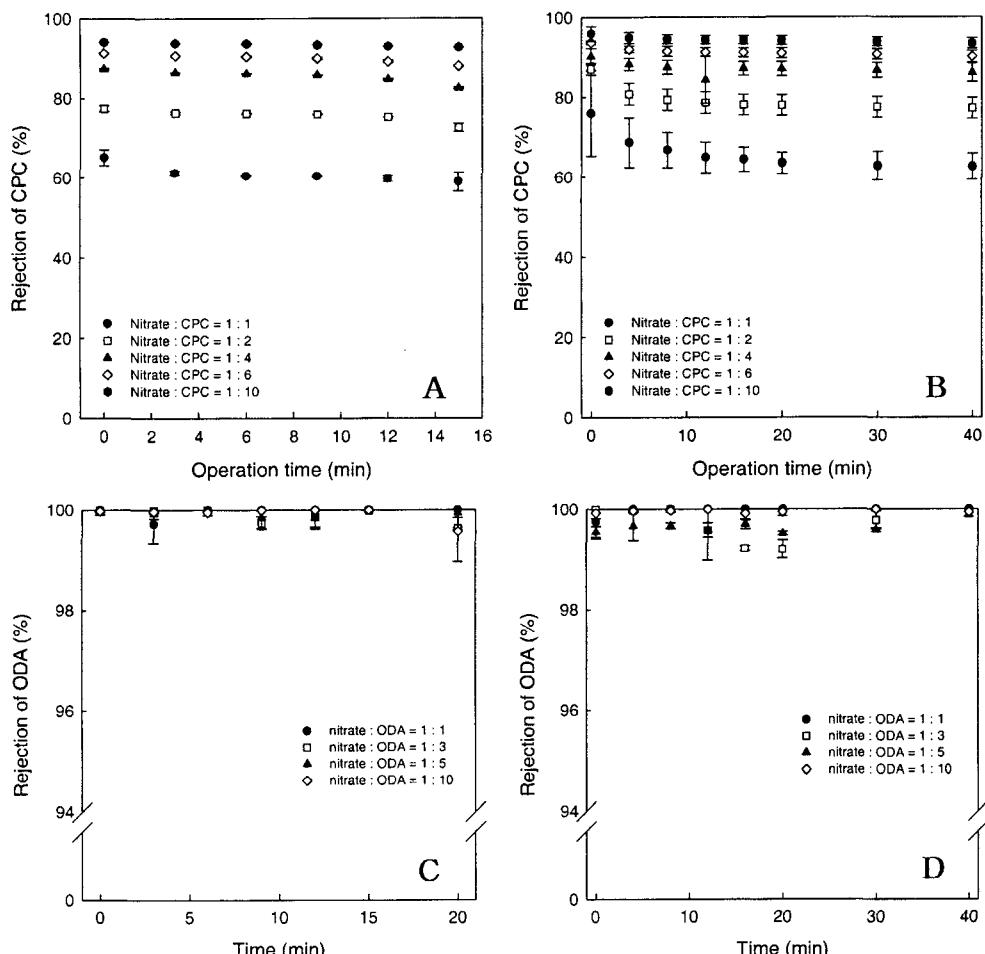


Fig. 4. Rejection of surfactant in micellar-enhanced ultrafiltration. (A) CPC with MWCO of 10,000 (B) CPC with MWCO of 3,000 (C) ODA with MWCO of 10,000 (D) ODA with MWCO of 3,000.

산성 질소의 제거율을 도시하였다. ODA를 사용한 경우, ODA와 질산성 질소의 몰비가 1:1, 1:3, 1:5, 1:10으로 증가함에 따라 제거율은 MWCO 10,000에서는 56%, 74%, 95%, 99%로 증가하였으며, MWCO 3,000에서는 동일한 몰비에서 43%, 70%, 96%, 98%로 증가하였다. 동일한 계면활성제 몰비에서 질산성 질소의 제거율은 ODA의 경우가 CPC의 경우보다 높았다. 이것은 ODA와 CPC의 구조적 차이 때문인 것으로 판단된다. ODA 미셀에서는 양이온을 띠는 머리부분(amine)이 수용액과 바로 접촉할 수 있으나, CPC의 경우 pyridinium이 양이온을 띠는 머리부분이기 때문에 수용액 미셀 쪽에 위치하고 그 안쪽으로 양이온을 띠는 부분이 존재하게 되어 질산성 질소와의 결합이 상대적으로 어렵기 때문에 사료된다(그림 3). 따라서 ODA는 CPC보다 MEUF 공정의 성능면에서 더 우수하다.

MEUF 공정에서 계면활성제가 인위적으로 첨가되기 때-

문에 계면활성제 rejection 또한 중요하다. 각각의 몰비에서 계면활성제의 rejection은 그림 4에 도시되었다. 계면활성제는 임계미셀농도(CMC)라고 알려진 일정농도 이상에서는 미셀을 형성한다. 이 미셀은 구형 또는 막대형으로 미셀의 크기가 막의 크기에 비해 충분히 크기 때문에 막을 통과하지 못하고 농축액에 남게 된다. 그림 4에서 보듯이 CPC의 rejection은 그림 2에 도시된 질산성 질소의 제거율보다 높다. CPC의 CMC가 0.9 mM이며 첨가된 계면활성제의 농도가 CMC보다 높기 때문에 CPC의 rejection은 충분히 높았다. 몰비가 증가할수록 계면활성제의 rejection이 증가하는 것은 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 미셀은 구형에서 막대형으로 변형되며 크기도 커지기 때문이다. 한외여파 막의 기공이 MWCO 10,000에서 MWCO 3,000으로 줄어들었을 때, CPC의 rejection은 증가하였다. 이는 용액속의 모든 계면활성제가 미셀을 형성하는 것이 아니라 일부분은 몇 개의 계면활성제 분자

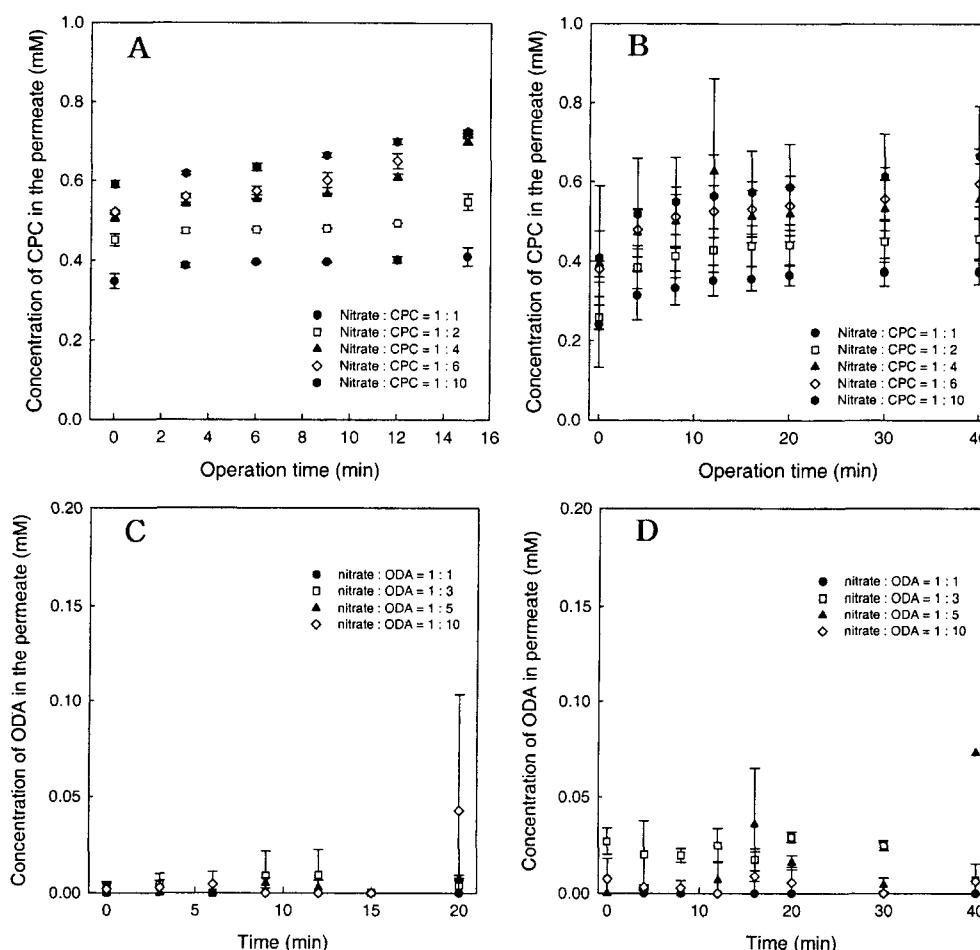


Fig. 5. Concentration of surfactant in the permeate. (A) CPC with MWCO of 10,000 (B) CPC with MWCO of 3,000 (C) ODA with MWCO of 10,000 (D) ODA with MWCO of 3,000.

가 모여서 hemi-micelle을 형성하게 되는데 이 hemi-micelle이 한외여과막을 통과하지 못하기 때문인 것으로 사료된다. ODA의 CMC는 0.9-1.0 mM로 CPC와 비슷하지만, ODA의 rejection이 CPC보다 높은 이유는 ODA가 탄소 사슬 18개로 구성된 계면활성제이기 때문에 탄소사슬 16개로 구성된 CPC보다 미셀의 크기가 크기 때문이다. ODA가 CPC보다 rejection에서 유리하기 때문에 MEUF의 응용면에서 더 적합한 계면활성제라 할수 있다.

MEUF 공정에서 계면활성제의 rejection과 함께 처리수 즉 여과액에서의 계면활성제 농도도 중요한 변수로 고려되어야 한다. 비록 계면활성제의 제거율이 높더라도 첨가된 계면활성제의 농도가 높다면 유출수의 계면활성제 농도는 증가하기 때문이다. 처리수에서의 계면활성제 농도를 첨가된 계면활성제의 몰비의 함수로 그림 5에 표시되었다. 몰비가 증가할수록 rejection은 증가하지만, 계면활

성제의 농도는 지속적으로 증가하는 것을 알수 있다. 또한 여과가 진행되면서 농축효과에 의해 유출수로 배출되는 계면활성제 농도 또한 증가하는 경향을 보였다. 한외여과 막의 크기가 줄어들면, 배출되는 계면활성제의 농도 또한 감소함을 알 수 있다. 이론적으로 유출수에서의 계면활성제 농도는 CMC까지 증가할 수 있다. 그러나 본 실험에서 CPC의 경우 CMC의 대략 60% 정도까지 배출되었다. 하지만 ODA의 경우에는 CMC보다 훨씬 적은 농도의 ODA만이 처리수에서 발견되었다. 이는 ODA의 경우 대부분의 ODA 분자가 미셀 형성에 참여하기 때문으로 사료된다. 이러한 결과는 ODA가 CPC보다 MEUF 공정에 더 적합한 계면활성제임을 의미한다.

MEUF 공정에서 처리 용량은 한외여과의 flux와 직접적인 관계가 있다. 각기 다른 조건에서 수행한 실험의 flux를 비교하기 위해 종류수의 flux에 대한 상대 flux를

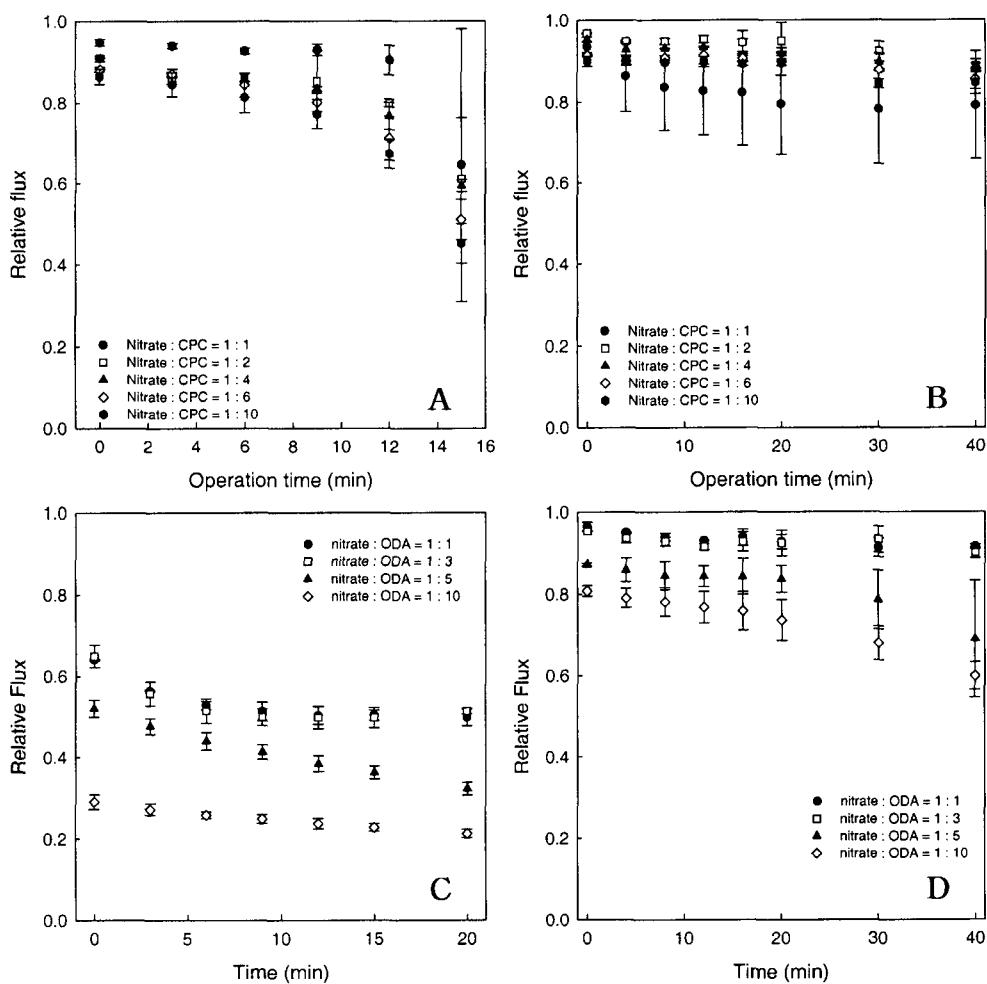


Fig. 6. Relative flux of micellar-enhanced ultrafiltration (A) CPC with MWCO of 10,000 (B) CPC with MWCO of 3,000 (C) ODA with MWCO of 10,000 (D) ODA with MWCO of 3,000.

그림 6에 표시하였다. CPC의 경우, MWCO 10,000 막에서는 여과가 진행됨에 따라 농축이 일어나고 이러한 농축은 농도분극현상을 야기시켜 flux 감소를 가속시켰다. 하지만 MWCO 3,000의 경우 농도분극현상이 적어 상대적으로 flux 감소가 적었다. Flux가 크기 때문에 농축 효과가 크고 이로 인해 농도분극현상도 더 심해진다. 이러한 현상은 ODA에서 더 심하여, 1:10의 몰비에서 MWCO 10,000의 경우 flux가 중류수의 25%로 감소하였다. 하지만 MWCO 3,000에서는 감소의 폭이 훨씬 적었다. 그러나 절대 flux에서는 막 기공 크기가 클수록 증가하였으며, MWCO 10,000이 MWCO 3,000보다 약 3배정도 높은 flux를 보였다. 이러한 현상은 ODA에 의한 regenerated acetate막의 오염이 CPC보다 더 심하여 MEUF 공정 설계시, 급격한 flux 감소로 인해 처리용량이 감소하기 때문에 적절한 대안이 필요하다.

4. 결 론

질산성 질소를 지하수로부터 제거하기 위한 MEUF에 관한 본 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- CPC를 계면활성제로 사용한 MEUF 공정의 경우 몰비 10의 계면활성제를 사용하여 92%의 질산성 질소를 제거할 수 있었으며, ODA를 계면활성제로 사용한 경우 동일한 계면활성제 농도에서 99%의 질산성 질소를 제거 할 수 있었다. ODA가 CPC보다 높은 질산성 질소 제거율을 보인 것은 구조적인 특징 때문으로 질산성 질소와의 결합이 상대적으로 수월하기 때문이다.

- Flux의 감소는 계면활성제 농도가 증가할수록 증가하였으며, 막의 기공이 클수록 증가하였다. 이는 농도분극 현상이 계면활성제 농도와 막의 기공의 크기에 비례하기 때문이다. ODA의 경우가 CPC의 경우보다 Flux 감소가 더 컸다. 따라서 Flux 감소를 방지하기 위한 막 세척등의 방안이 마련되어야 한다.

- 질산성 질소에 대한 높은 제거율과 counter ion 및 계면활성제에 의한 2차오염 등을 종합적으로 고려할 때 ODA가 CPC보다 질산성 질소를 제거하기 위한 MEUF 공정에 더 적합하며, 질산성 질소의 제거를 위해 MEUF 공정이 사용가능하리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비지원(과제번호. 4-1-1)에

의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 환경부 보도 자료, 공단 등 오염우려지역 지하수의 6.8%가 기준 초과 지하수보전 및 복원을 위한 종합대책 추진, 2002년 7월.
- 하기성, “이온교환수지에 의한 지하수 중의 질산성질소 제거에 관한 연구”, 대한환경공학회지 **19**, pp. 49-60 (1997).
- M. Shrimali, K. P. Singh, “New methods of nitrate removal from water”, Environmental Pollution **112**, pp. 351-359 (2001).
- 윤진성, 조영상, 김주희, 이상화, “전기장에서의 화학적 침전법에 의한 질산이온 제거 연구”, 대한환경공학회지 **23**, pp. 1441-1450 (2001).
- J. C. Fanning, “The chemical reduction of nitrate in aqueous solution”, Coordination Chemistry Reviews **199**, pp. 159-179 (2000).
- K. J. Reddy, J. Lin, “Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction”, Wat. Res. **34**, pp. 995-1001 (2000).
- M. A. Gomez, J. Gonzalez-Lopez, E. Hontoria-Garcia, “Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter”, J. Hazard. Mater. **B80**, pp. 69-80 (2000).
- H. D. M. Sombekke, D. K. Voorhoeve, P. Hiemstra, “Environmental impact assessment of groundwater treatment with nanofiltration”, Desalination **113**, pp. 293-296 (1997).
- F. Hell, J. Lahnsteiner, H. Frischherz, G. Baumgartner, “Experience with full scale electrodialysis for nitrate and hardness removal”, Desalination **117**, 173-180 (1998).
- B. V. der Bruggen, K. Everaert, D. Wilms, C. Vandecasteele, “Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate, and hardness from groundwater: rejection properties and economic evaluation”, J. Membr. Sci. **193**, pp. 239-248 (2001).
- J. Bohdziewicz, M. Bodzek, E. Wasik, “The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater”, Desalination **121**, pp. 139-147 (1999).
- 양현수, 한광희, 최광순, “음이온 계면활성제 미셀형성을 이용한 중공사 한외여과막 시스템에서의 코발트 이온 제거”, 공업화학 **7**, 109-117 (1996).
- 오민호, 홍정진, 양승만, “미셀을 이용한 tert-butyl phenol 제거의 한외여과에 대한 sodium salicyalte의 영향”, 화학공학 **36**, pp. 588-593 (1998).
- G. Morel, A. Graciaa, J. Lachaise, “Enhanced nitrate ultrafiltration by cationic surfactant”, J. Membran. Sci. **56**, pp. 1-12 (1991).
- E. Yildiz, T. Pekdemir, B. Keskinler, A. Cakici, G. Akay, “Surfactant-mediated separation processes: surfactant-enhanced crossflow filtration in nitrate removal from water”, Trans IChemE **74A**, pp. 546-553 (1996).

16. K. Baek, B.-K. Kim, J.-W. Yang, "Application of micellar-enhanced ultrafiltration of nutrients removal", *Desalination* **156**, pp. 137-144 (2003).
17. K. Baek, H.-H. Lee, J.-W. Yang, "Simultaneous removal of ferricyanide and nitrate using micellar-enhanced ultrafiltration", *Desalination* **158**, pp. 156-166 (2003).
18. K. Baek, B.-K. Kim, H.-J. Cho, J.-W. Yang, "Removal characteristics of anionic metals by micellar-enhanced ultrafiltration", *J. Hazard. Mater.* **B99**, pp. 303-311 (2003)