

소규모 오수처리시스템에서의 제올라이트에 의한 암모니아성 질소 제거

Ammonia Removal by Use of Zeolite
at Small Wastewater Treatment System

방 천 회* · 권 순 국 (서울대)

Bang, Cheon Hee · Kwun, Soon Kuk

Abstract

The purpose of this study is to remove the ammonia by using the ion exchange effect of natural zeolite (clinoptilolite in this system) and artificial zeolite and remove the organic material by using the Absorbent Biofilter. On the removal of ammonia, natural zeolite is the more effective than artificial zeolite But on the simultaneous removal of ammonia and phosphorus, artificial zeolite is the more effective than natural zeolite.

1. 서론

우리나라 상수원수 취수원은 그 대부분을 표면수(하천 59%, 저수지 32%)에 의존하고 있으나 호소들 대부분이 주변 유역에 산재되어 있는 오염원에서 발생하는 유기물과 질소, 인 등의 영양염류 유입으로 오염이 심화되고 있다. 질소와 인은 수중식물 및 미생물의 성장을 위한 필수 영양소지만 이러한 영양염류가 상수원으로 이용되는 호소에 과다하게 유입될 경우 조류의 이상번식에 의해 부영양화 현상이 발생하게 되어 어류의 폐사, 악취발생, 수역경관 훼손 등 수자원의 효용성을 크게 저하시키고 중국에는 상수원으로서의 효용가치가 떨어지며 상수 원수 공급원으로서의 수명을 다할 수도 있다.

우리나라 상수원은 주변 오염원들의 증가로 이미 상당수가 부영양화 상태이거나 부영양화가 진행되고 있으며, 특히 호소의 대부분은 농촌지역과 도시지역의 경계선상에 위치하고 있어 이들 호소의 오염은 사실상 도시보다 광범위한 농촌지역으로부터의 영향이 크다고 볼 수 있다.

그러나, 우리나라 농촌지역은 인구의 밀집, 축산시설증가, 각종 위락시설의 입지 및 농공지구의 개발에 따라 오염요인이 계속 증가하는 반면에 하수관리 및 처리장 등 환경기초 시설의 투자는 절대적으로 부족한 상태에 있다. 이에 최근 권(1999)은 설치비용이 저렴하고 유지관리비용이한 흡수성 바이오필터를 이용하여 농촌 소규모 오수처리 시설의 성능실험을 행하였다. 그 결과 유출BOD 및 SS농도가 우리나라 오분법의 특정지구(상수원 보호구역)의 방류수 수질기준 이하임을 입증하였으나, 호소의 부영양화의 중요한 원인이 되는 질소와 인의 제거가 제대로 이뤄지지 않음을 보고한 바 있다.

지금까지 밝혀진 인 제거법에는 기본적으로 응집침전법, 정석탈인법, 철 접촉재 침전탈인법, 토양흡착법, 생물학적 탈인법 등이 있다. 또한, 질소 제거법에는 물리적, 생물학적, 화학적 방법

등이 여러 문헌에서 보고되고 있다. 물리적 처리방법으로는 air stripping, 역삼투, 전기투석에 의한 제거방법 등이 있고, 생물학적 방법으로는 질산화-탈질에 의한 제거방법이 많이 사용되고 있다. 화학적 제거방법에는 파괴점 염소주입, 이온교환에 의한 암모니아의 선택적 처리방법 등이 있다. 그러나, 농촌에 적합한 시스템은 유지비용이 적게 들고 계절변화에 민감하지 않아야 한다. 따라서, 본 실험에서는 이러한 조건을 충분히 만족시킬 수 있는 이온교환에 의해 암모니아성 질소를 제거하고 이미 권(1999)에 의해 검증된 바있는 흡수성 바이오필터를 이용하여 유기물을 제거하는 연계 시스템을 실험하여 농촌에 적합한 질소 제거 시스템을 구성하고자 한다. 또한, 이온교환 매체로는 천연제올라이트 중 clinoptilolite와 호남작물시험장에서 인공으로 제조한 인공제올라이트를 사용하여 두 재료의 특성을 조사하고자 한다.

II. 본론

1. 재료 및 방법

(1) 실험재료

가. 천연제올라이트

본 실험에서는 화학식이 $(K, Ca, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$ 인 Clinoptilolite를 사용하였다. 재료는 St. cloud mining 회사의 제품으로서 melting point가 1800F이고 비중이 1.5~1.7이다. 실험에 사용한 제올라이트는 체분석을 통하여 ASTM 10×14 mesh를 취사선택한 후 탈이온화된 증류수를 이용하여 세척하였으며, 표면에 붙어있는 미립자와 불순물을 완전히 제거하기 위해 3일정도 증류수에 담가두었다가 6~7회에 걸쳐 세척해서 105℃에서 건조 후 사용한다.

나. 인공제올라이트

전북 익산의 호남작물시험장에서 제조한 것으로 분말형 인공제올라이트에 응고물질을 1/5~1/3가량 넣고 함수율을 30%로 조절하여 압축성형하면 입상형 인공제올라이트가 제조된다. 이를 호남작물시험장에서 시험한 결과인 <Table 2.1>에 의하면 입상형 제올라이트가 다른 분말형이나 천연제올라이트에 비해 암모니아성 질소의 제거효율은 떨어지나 인의 제거에 있어서는 다른 재료에 비해 월등한 성질을 보였다고 보고하고 있다. 또한, 응고물질의 혼합율이 낮을수록 양이온 치환능이 높아 폐수 중 중금속 등 양이온 제거능이 우수하였으나 입상형 인공제올라이트의 경도가 저하되며 한 입상인공제올라이트는 크고 작은 공극이 혼재하고 있어 오폐수 처리시 부유물의 흡착이나 미생물의 서식지로서 활용이 기대된다고 밝히고 있다.

<Table 2.1> 제올라이트 종류별 질소, 인 동시 제거능 비교

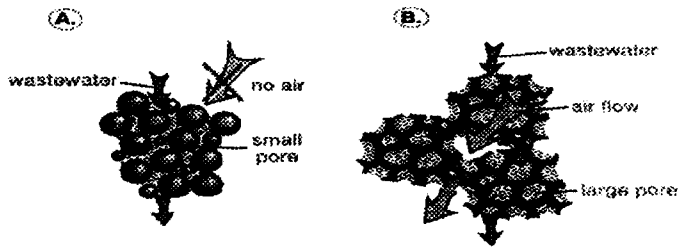
Samples	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻
Natural zeolite, powder	99.6	29.1
Artificial zeolite, powder	99.7	12.4
Artificial zeolite, granular	90.3	83.1
Synthetic wastewater(mg/L)	1545	417

본 실험에서는 입상형 천연제올라이트를 전처리하였듯이 마찬가지로 체분석을 통하여 ASTM 10×14 mesh를 취사선택한 후 탈이온화된 증류수를 이용하여 세척하였으며, 표면에 붙어있는

미립자와 불순물을 완전히 제거하기 위해 3일정도 증류수에 담가두었다가 6~7회에 걸쳐 세척해서 105℃에서 건조 후 사용한다.

다. 흡수성 바이오필터(absorbent biofilter)

흡수성 바이오필터는 Waterloo Biofilter System의 여재로 사용된 것으로 경량의 변형이 쉬운 발포성 플라스틱 통기체로 구형의 빈 공간은 제조 과정에서 형성된 이산화탄소 공기방울에 의해 만들어진다. 이 공기방울이 서로 연결된 공극을 형성시키고 이 공극들을 얇은 플라스틱 기둥에 의해 분리 지지된다. 모래 입자에 비하여 넓은 표면적을 형성하여 더 많은 양의 폐수가 체류할 수 있는 공극을 가지고 있으며, 구조적으로 2차적으로 가공된 opencell 형태를 취하고 있다. 또한, <Fig. 2.1>은 기존여재와 흡수성 바이오필터의 모식도로 바이오필터가 기존여재와는 달리 오수와 공기의 흐름이 분리되어 그 결과 적은 공기 투입량으로 충분히 미생물에 산소 공급이 이루어짐을 알 수 있다. 본 실험에 사용된 여재의 크기는 1.25cm×1.25cm×1.25cm의 정육면체이다.



<Fig. 2.1> 기존여재(A)와 흡수성 바이오필터(B)의 비교

(2) 실험장치

본 실험은 오수를 펌프로 제올라이트에 상향으로 통과시켜서 1차 처리조에 저류시키고, 다시 펌프로 노즐을 사용하여 간헐적으로 유입시켜 흡수성 바이오필터를 통과하는 형식을 취하게 된다. 그리고, 흡수성 바이오필터 내부에서 호기성 분해가 잘 이루어지도록 airfan을 연결시켜 공기를 계속 일정하게 유입되도록 하며, 총 처리용량은 20 Liter/day이다. 또한, 인공제올라이트와 천연제올라이트의 부피를 100ml로 같게 하여 여재에 머무르는 시간을 같게 하였다.

(3) 실험방법

가. 공시오수 및 실험방법

이광식 등(1997)은 대상지역의 임의의 가정하수의 농도가 NH₄⁺-N 12.8~29.7mg/L, BOD 49.8~373.1mg/L의 범위를 나타내었다고 보고하고 있으나, 대체로 BOD 120mg/L, NH₄⁺-N 20mg/L를 나타내고 있어 최초 인공하수 원액의 농도는 장치 내에 유입한 시점에서 BOD 농도 120mg/L, NH₄⁺-N 농도가 20mg/L가 되도록 조정하였다. 인공오수 구성성분은 <Table 2.2>와 같다. 이러한 성분을 가진 인공오수를 이용하여 천연제올라이트와 인공제올라이트의 제거특성을 비교하고 시간이 흐름에 따라 제올라이트의 이온흡착 포화점은 어떤 형태를 띠는지에 대해 실험을 진행하였다. 또한, 이렇게 교환되어 나온 유출수를 바이오필터로 유입시켜 최종 유출수의 특징을 파악하였다.

<Table 2.2> 인공오수 구성성분

	농도 (mg/L)
Glucose	100
Bacto-peptone	100
(NH ₄) ₂ SO ₄	48
K ₂ HPO ₄	56
NaHCO ₃	250
KCl	7
MgSO ₄ · 7H ₂ O	40
MnSO ₄ · H ₂ O	5
FeSO ₄ · 7H ₂ O	2.2
CaCl ₂	4

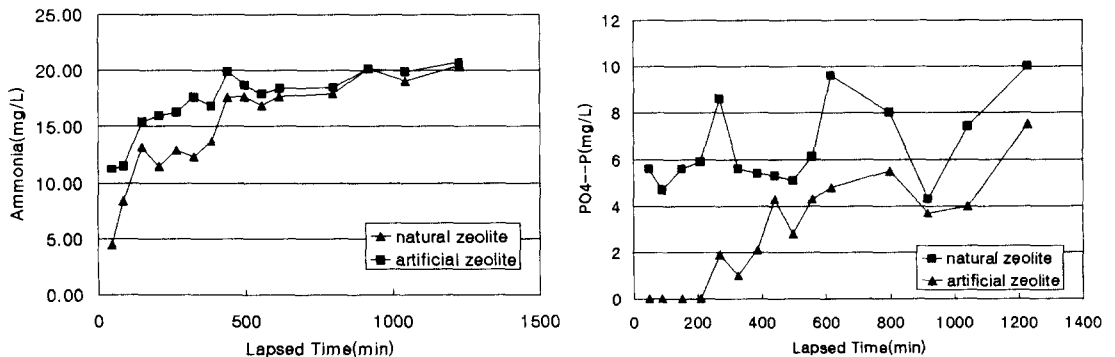
나. 수질분석방법

본 실험에서는 하천의 수질오염과 호소의 부영양화에 많은 영향을 미치는 영양물질 위주로 수질항목을 정하였다. 측정항목은 온도, pH, DO, COD, PO₄⁻-P, Org-N, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, T-N 등 10개 항목이다. 모든 분석은 Standard method에 따라 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 천연제올라이트와 인공제올라이트의 처리특성 비교

<Fig. 3.1>에서 보이는 바와 같이 암모니아성 질소의 제거에 있어서는 최초 검출량이 천연제올라이트가 인공제올라이트보다 작으나 시간이 지남에 따라 인공제올라이트는 가파른 상승을 하여 결국 인공제올라이트의 형태와 비슷한 위치까지 오게 됨을 알 수 있다. 하지만, 양이온인 암모니아성 질소의 제거효율에 있어서 천연제올라이트에 미치지지는 못하지만 이와 함께 인을 효과적으로 제거하고 있음을 알 수가 있으며 더구나 이를 바이오필터와 연계시켰을 시에 나타나는 암모니아 및 인이 거의 검출되지 않음을 알 수가 있었다. (<Table 3.1> 참조)



<Fig.3.1> 인공오수의 암모니아성 질소농도가 20mg/L일때의 인공제올라이트와 천연제올라이트의 시간에 따른 암모니아 제거성향과 PO₄⁻-P 제거성향 비교

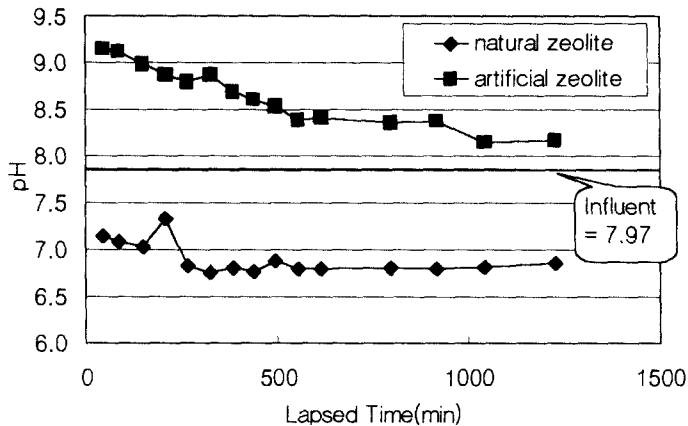
<Table 3.1> 인공오수에 대한 각 재료의 제거특성

		COD (mg/L)		T-N(mg/L)					PO ₄ ⁻ -P (mg/L)	
		average	removal rate(%)	Org-N (mg/L)	NH ₄ ⁻ -N (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	removal rate(%)	average	removal rate(%)
Influent		270	-	7.0	20.2	0.1	1.2	-	12.1	-
natural	zeolite	157	49.2	3.4	14.9	0.0	1.5	30.0	6.5	46.4
	Biofilter	66.8	57.4	1.8	0.8	0.3	7.2	64.5	1.9	70.9
artificial	zeolite	190	41.5	4.0	17.3	0.1	1.4	19.9	2.8	76.9
	Biofilter	50.0	73.7	0.8	1.1	0.1	7.8	65.5	0	100

주) Biofilter의 제거효율은 zeolite를 통과했을 때를 기준으로 하여 산정한 것임.

2. 천연제올라이트와 인공제올라이트를 통과한 유출수의 pH 변화

인공오수의 pH는 7.97로서 약 알칼리성을 띄고 있다. 그러나, 제올라이트를 통과한 유출수의 상태는 정반대의 양상을 보이고 있는 것을 <Fig. 3.2>에서 볼 수 있다. 즉, 천연제올라이트의 경우 유출수가 평균 6.90(6.75~7.33)의 값을 나타내는 반면 인공제올라이트는 평균 8.63(8.15~9.15)의 값을 나타내고 있다. 이는 암모니아의 제거가 원활하게 이뤄졌다는 치더라도 pH가 환경에 영향을 끼칠 수 있을 것으로 사려된다.



<Fig. 3.2> 각 제올라이트의 유출수의 pH 변화

IV. 결론

본 연구는 소규모 오수처리시스템인 흡수성 바이오필터 시스템과 암모니아성 질소의 제거에 효과가 있는 것으로 검증된 천연제올라이트인 clinoptilolite 와 호남작물시험장에서 석탄회를 이용하여 인공으로 제조한 인공제올라이트를 서로 연계하여 유기물 뿐만 아니라 부영양화의 주요인인 질소를 제거하고자 하였다.

1. 천연제올라이트의 암모니아성 질소에 대한 이온교환능이 인공제올라이트보다 상당한 효과

를 보이고 있음을 알 수 있었으나, 인의 동시제거에 있어서는 인공제올라이트에 비해 그다지 효과가 높지 않음을 알 수 있었다. 또한, 이를 흡수성 바이오필터와 연계했을 경우에는 인공제올라이트와 흡수성 바이오필터를 연계한 시스템이 더 효과적인 것으로 밝혀졌다.

2. 유기물의 제거에 있어서는 제올라이트의 경우 그다지 큰 효과를 보이지는 않고 있으나 천연제올라이트가 49.2%의 제거율로 인공제올라이트(41.5%)보다 더 높음을 알 수 있었다. 그러나, 실제 오수가 사용되었을 때 나타나는 zeolite의 폐색문제가 유기물 제거에 있어서는 문제점으로 대두될 것으로 사려된다.

3. 유출수의 pH 변화에 대한 특성은 상반대는 현상을 보이고 있는데, 인공제올라이트의 경우 유입수보다 훨씬 높은 pH를 보이고 있고, 천연제올라이트는 그보다 떨어진 pH를 보임을 알 수가 있었다.

V. 참고문헌

1. 이광식, 임종완, 이태호, 김영경, 하정숙, 이홍근, 최홍립, 1997. 농어촌지역 상수보존 및 오폐수처리에 관한 연구, 농림부, pp. 384
2. 유승웅, 송창수, 김두일, 이웅택, 정미홍, 정태학, 박기영, 이재우, 김희준, 1997. Zeolite를 이용한 질소, 인 동시 제거 공정 개발, 환경부, pp. 104.
3. 송창수, 1998. 제올라이트를 이용한 하수의 질소제거 효율 향상, 서울대학교 박사학위논문, pp.222.
4. 이덕배, 이경보, 이상복, 김재덕, 1998. 농업환경보전을 위한 유기자원 재활용 연구 : 입상형 인공제올라이트 제조 및 활용기술 개발, 한국토양비료학회지, pp.444-449.
5. 이덕배, 이경보, 이상복, 한상수, 逸見彰男, 1998. 인공 제올라이트에 의한 폐수중 중금속 흡착, 한국토양비료학회지, Vol. 31(1), pp61-66.
6. 이덕배, 이경보, 한상수, 逸見彰男, 1998. 질소, 인 동시 제거용 입상 인공제올라이트 제조, 한국토양비료학회지, pp.67-71.
7. 이덕배, 1999. 석탄회의 인공제올라이트화에 의한 농업적 활용, Proceedings of Symposium on Fly Ash, pp.171-212.
8. 주옥중, 1999. 생물막 여과법에서 여재별 유기성오수의 처리특성에 관한 연구, 서울대학교 석사학위논문, pp.48.
9. 최재완, 1996. 정수처리 공정에서 제올라이트에 의한 암모니아 제거에 공존양이온이 미치는 영향, 서울대학교 박사학위논문, pp.178.
10. 권순국, 윤준경, 1999. 흡수성 Biofilter를 이용한 농촌 소규모 오수처리 시설의 성능, 한국환경농학회지, 18(4), pp.310-315.
11. Jowett, E.C. and M.L. McMaster, 1995. On-site wastewater treatment using unsaturated absorbent biofilters. Journal of Environmental Quality 3(24), pp. 86-95.
12. Koon, J. H. and Kaufman, W. J., 1975, Ammonia Removal from Municipal Wastewater by ion Exchange, JWPCF, 47(3), pp.448-465.
13. McLaren, J. R. and Farquhar, G. J., 1973. Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite, ASCE, 99(4), pp.429-446.