

# 폐수중 함유된 고농도 질소화합물 제거기술

이 태 진 · 김 상 식

세명대학교 환경공학과 · 김포전문대학교 환경공학과

## 1. 서 론

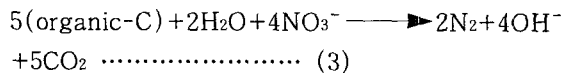
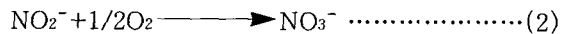
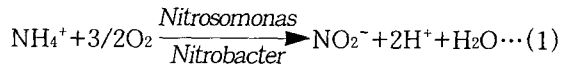
질소화합물이 환경적으로 문제시되는 것은 유기질소와 암모니아질소를 함유한 물은 인체나 생태계에 직, 간접적으로 큰 피해를 주고 있기 때문이다. 질소이온 함유량이 높은 음료가 유아에게 메타헤모글로빈혈증을 일으킬 뿐 아니라 분자성 암모니아가 어패류에 주는 독성 때문에 일찌기 미국 환경청은 음용수 및 방류수의 질소이온 농도를 규제 또는 안전계수를 도입한 허용치 이하의 관리를 권장하고 있다.<sup>1)</sup> 국내에서도 이의 중요성을 인식하고 이를 규제하는 정책의 일환으로 정부는 1996년 1월1일 부터 호소 및 축산폐수에 한하여 질소화합물을 규제하기에 이르렀다.

최근들어 점차 사회문제로 대두되고 있는 호수의 부영양화의 제한 원소가 무엇인지 대하여 아직 논란이 많이 되고 있으나 대체로 질소나 인등의 영양염류의 축적이 가장 큰 요인으로 알려지고 있다. 이는 질소화합물이 생태계에 미치는 악영향으로 질소화합물이 함유된 호소, 연안해역등에서 는 수역중에 조류의 성장이 촉진되고 조류가 호소 표면에 대규모로 형성되면 빛이 호소내로 투입되는 것을 차단하여 수중 식물의 광합성 작용을 저해하여, 대기중의 산소가 수중으로 용해되는 것을 막아 수중의 용존산소를 감소시키게 된다. 실제 우리나라에서 '90년 부터 적조 현상이 남해안에서 발생되기 시작하여 '97년의 경우 남해안에서 발생한 유독한 적조 미생물인 코크로디니움이 확산되면서 양식장의 물고기가 폐죽음하는 피해사례가 빈번히 발생되고 있을뿐 아니라 팔당호 등 전국 하천과 담수호에서도 녹조가 발생되어 수자원관리 경중을 울리고 있다. 따라서 폐수의 질소 제거 화합물의 제거는 질소화합물의 독성 뿐만 아니라 자연생태계의 보존을 위하여 처리수의 배출시 반드시

시 고려되어야 한다.

용수 및 폐수중의 질소화합물을 제거하거나 다른 물질로 전환하기 위하여 여러가지 조작과 처리공정이 이용되어 왔다. 질소제거를 위한 대표적인 방법에는 Ammonia Stripping, Breakpoint Chlorination, Ion Exchange등의 물리화학적 처리방법과 단백질, 요소와 같은 형태로 존재하는 유기성질소와 암모니아와 같은 무기성질소를 미생물로 제거하는 생물학적 처리방법이 있다.

생물학적 폐수처리공정은 암모니아의 질산화 과정과 탈질과정을 효과적으로 이용하여 폐수의 질소화합물의 용존량을 제어하는 방법으로 (1)식과 (2)식에 기초한 질산화 공정과 (3)식의 탈질 공정을 복합적으로 연결하여 사용하고 있다.<sup>5,6)</sup>



지금까지 연구되어진 질산화-탈질의 처리공정은 질산화 및 탈질을 위한 공정형식에 따라 바덴포4단공정, 산화구공정, 간헐식 폭기공정과 같은 혼합공정과 부유성장, 부착성장을 이용한 분리공정이 있다. 최근에는 질소, 인을 동시에 제거할 수 있는 생물학적 처리공법이 연구개발되고 있으며, 이중 대표적인 것으로 A<sup>2</sup>/O, 바덴포5단계공정, VIP, UCT, 연속회분식공정등이 있다.

이러한 질소제거공정의 형태적 특성을 살펴보면 탈질반응과 병행되는 유기물의 산화반응에 대한 제어, 탈질반응에 참여하는 균주들의 환경요소에 대한

반응, 특히 탈질반응과 질화반응이 하나의 공정을 이루는 경우 유산소조건(aerobic condition)에서 무산소 조건(anaerobic condition)으로의 혹은 그 반대로의 갑작스런 변화가 미치는 영향에 대한 세심한 고려가 병행되었음을 볼 수 있다. 반면에 고농도 질소 부하에 대한 적정처리 연구는 상대적으로 미미하다.

생태계에 문제를 유발하는 폐수의 성상을 살펴보면 질소화합물, 시안화합물, 황화합물 및 페놀등 여러 가지 유기물질이 혼합 함유되어 있을 뿐 아니라 질소화합물의 농도부하량이 매우 높기 때문에 기존의 처리 공정의 적용이 매우 어렵다. 실제적으로 하오수에 함유된 질소화합물을 생물학적 처리방법으로 제거하기 위한 연구들이 많이 수행되었고 설비들이 지금 가동되고도 있지만 고농도의 암모니아나 유기성질소가 함유된 산업폐수(코크스폐수 등)에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다(2,3,4). 따라서 본 연구에서는 유기성 폐수의 처리에서 가장 광범위하게 사용되고 있고 그 성능이 오래동안 인정되어 온 활성슬러지법을 근간으로 하여 고농도의 질소화합물이 함유된 폐수의 질소부하, 최적 pH, 온도 및 DO등의 질산화 조건들에 대한 기초조사를 통하여 고농도 질소화합물을 효과적으로 제거할 수 있는 기술을 개발하는데 있다.

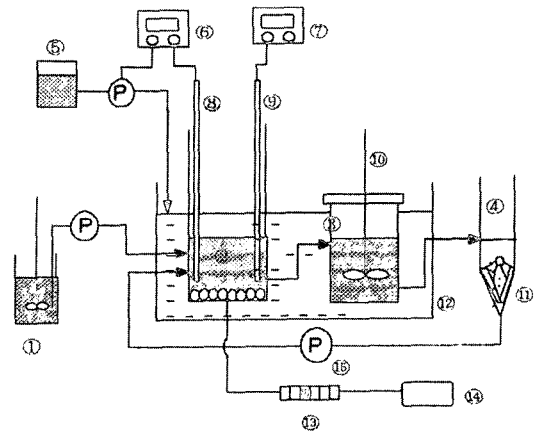
## 2. 실험장치 및 방법

연구에 사용된 주장치는 그림 1에 나타난 바와 같이 아크릴 원통관으로 제작되어진 호기성조, 무산조 및 이차 침전조로 구성되어 있다. 내경 25cm, 높이 50cm, 실용적 9.6 l의 호기성조는 반응기 하부에 설치된 산기관을 통하여 폭기 되었으며, 유량계를 통하여 폭기량을 조절하였다. 내경 20cm, 높이 50cm, 실용적 4.8 l의 무산소조는 대기중의 공기와 차단되도록 상부를 덮고 슬러지가 침강되지 않도록 Aerator를 설치하였다. 이차침전조의 용량은 12 l로 하였으며, 침전슬러지를 효과적으로 인출시키기 위하여 하부에 스크레버를 설치하였다. 각 반응조의 온도는 항온조에 의해  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하도록 운전하였으며, 호기

조에 pH 자동조절기를 설치하여 pH를 조정하였다. pH 조정을 위한 알카리제로 10% 가성소다를 사용하였다. 고농도의 질소화합물을 함유한 폐수는 50m l/hr으로 공급되었으며 호기조의 MLSS을 1,500~2,000 mg/l로 유지하기 위하여 이차 침전조 하부로부터 25 l/hr의 유량으로 호기성조로 공급되었다.

고농도 질소함유 폐수를 본 장치에 유입하기 앞서 고농도함유 폐수에 의한 미생물조의 Shocking을 방지하기 위한 전처리장치로 Ammonia Stripping에 의한 초기 암모니아의 제거가 선행되었다.

Ammonia Stripping 장치의 최적 운전조건을 도출하기 위해 30도에서 pH를 8에서 11까지 점진적으로 변화시키어 유입수 대 유출수의 질소제거율을 측정하여 보았다.



- |                       |                  |                  |
|-----------------------|------------------|------------------|
| ① Wastewater Basin    | ② Aerobic Basin  | ③ Anoxic Basin   |
| ④ Secondary Clarifier | ⑤ 10% NaOH       | ⑥ pH Controller  |
| ⑦ DO Meter            | ⑧ pH Sensor      | ⑨ DO Sensor      |
| ⑩ Agitator            | ⑪ Sludge Scraper | ⑫ Water Bath     |
| ⑬ Flow Meter          | ⑭ Blower         | ⑮ Recycling Pump |

그림 1. Schematic diagram of main nitrogen removal system

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 폐수 특성

본 실험에 사용되어진 암모니아, 페놀, 시안화합물

## 특집-1

및 각종 유기물이 다량 함유되어 있는 폐수를 질소 화합물의 효과적 제거를 위해 특성을 먼저 조사하였다. 표 1은 실험에 사용되어진 폐수의 처리공정으로 유입되는 원수와 유출수의 성상을 분석한 값들을 보여준다. 초기 원폐수는 평균 COD 1139mg/l, 페놀 321mg/l로 나타났으며 SCN<sup>-</sup>과 CN<sup>-</sup>의 농도는 245mg/l, CN 4.5 mg/l로 나타났다. 초기 245mg/l인 SCN은 처리공정을 거친 후 2.3 mg/l가 잔류하여 매우 양호하게 제거된다는 것을 알 수 있었다. 폐수중에 함유된 질소화합물은 TKN 769mg/l, NH<sub>3</sub> 728mg/l로 매우 높은 농도로 함유되어 있었으며, 아질산이온과 질산이온은 검출되지 않았다. 그러나 공정의 이차 침전조 유출수 중에는 폭기조에 일부 형성된 질산화균의 작용에 의해 폐수 중의 암모니아성질소가 질산화되어 약간의 아질산이온이 검출되었다.

표 1. Compositoin of Wastewater (Unit:mg/l)

Composition		Concentration	
		Range	Average
pH	원수	6.4~7.3	6.8
	처리수	7.3~7.9	7.65
COD	원수	983~1,354	1139
	처리수	78~92	87
Phenol	원수	307~328	321
	처리수	0.12~0.17	0.15
TKN	원수	738~803	769
	처리수	518~532	523
NH <sub>3</sub>	원수	698~742	728
	처리수	493~521	512
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	원수	-	-
	처리수	1.6~2.4	2.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	원수	-	-
	처리수	0.21~0.43	0.38
SCN	원수	215~295	245
	처리수	1.7~3.4	2.3
CN	원수	3.5~6.3	4.5
	처리수	0.45~0.58	0.51

### 3.2 코크스 폐수중에 함유된 질소화합물 제거실험

#### 3.2.1 Stripping에 의한 Ammonia의 제거

고농도의 암모니아가 포함된 원수를 공기폭기조에

서 pH를 변화하면서 폐수의 암모니아의 농도를 측정하여 보았다 (그림 2). pH가 8과 9인 경우 2시간 폭기후 암모니아의 농도는 변화가 없었고 pH가 10인 경우 2시간의 폭기 후 초기 암모니아의 농도의 40%가 제거 되었으며 pH가 11인 경우 초기 농도의 60%정도가 제거되었다.

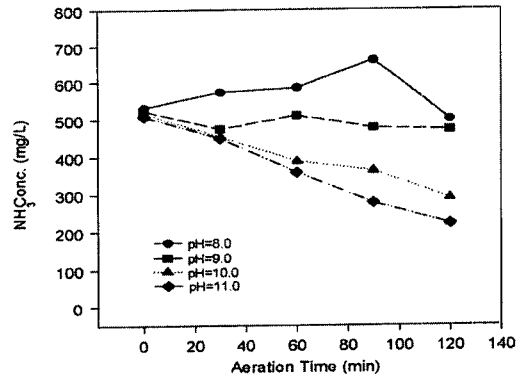


그림 2. The removal efficiency of NH<sub>3</sub> with operation pH and time at 30°C.

#### 3.2.2 질소부하와 질산화와의 관계

활성오니설비의 반응오리를 채취하여 그림 1의 호기조를 이용하여 회분식 실험에 의한 질소부하 변화에 따른 질산화 실험을 한 결과는 그림 3에 보여준다.

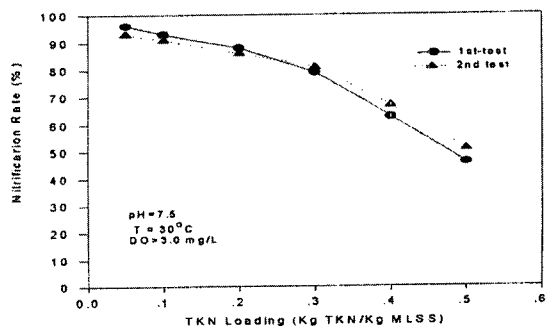


그림 3. Effect of TKN load on nitrification rate in a batch experiment

그림 3에서 볼 수 있듯이 TKN 부하가 0.1kg-TKN/kg-MLSS 이하에서는 91% 이상의 질산화가 진행되었으며, 미생물 대비 TKN 부하가 0.2kg-TKN/kg-MLSS 일때는 86%로 매우 양호하게 질

산화가 진행되는 것을 알 수 있었으며, TKN 부하가 0.3kg-TKN/kg-MLSS인 경우 80%의 질산화가 진행되어 비교적 양호하였다. 그러나 TKN부하가 0.4 kg-TKN/kg-MLSS가 되면 질산화율은 63%로 급격히 저하되며, 부하가 0.5kg-TKN/kg-MLSS가 될때에는 질산화율이 45%까지 저하된다는 알 수 있었다. 따라서 질소화합물을 미생물에 의해서 효과적으로 저감시키기 위해서는 TKN부하를 0.3kg-TKN/kg-MLSS 이하로 관리해주는 것이 바람직하다고 판단된다. 위의 결과를 이용하여 호기조에서 유입수가 0.3kg-TKN/kg-MLSS가 되도록 조절한 후 pH 7.5, 온도 25°C, DO 약 3mg/l로 맞추어 저감률을 조사하여 보았다 (그림 4).

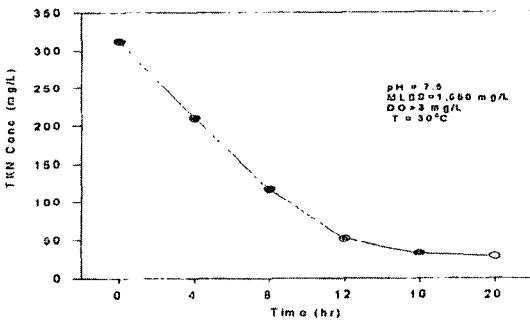


그림 4. Time course change of TKN concentration in batch experiment

실험결과 초기 312mg/l의 TKN이 12시간이 경과 시 까지 거의 선형적으로 감소하는 것을 보여주었으며, 16시간이 경과된 후에는 32 mg/l로 90%가 제거됨을 보여주었다. 이는 312mg/l 정도의 TKN이 90% 이상이 제거되려면 반응조에서 최소한 16시간 정도의 폐수 체류시간이 필요함을 보여 주고 있다.

### 3.2.3 용존산소와 암모니아질소 질산화와와의 관계

질소화합물이 함유된 폐수에서 용존산소와 질산화균의 관계에 대해서는 많은 연구자에 의해 검토되어 왔으나 용존산소에 의한 질산화율은 질산화공정과 탈질공정, 폐수의 특성, 운전조건 및 질산화형식에 따라 상당한 차이가 있다고 알려져 있다. 따라서 용존산소에 대한 질산화율을 알아보기 위하여 폭기량에

다른 용존산소 농도를 0.5~5.0 mg/l로 6단계로 조절 한 후 실험을 수행했다. 용존산소 농도 변화에 따른 질산화 실험결과는 그림 5에 보여준다.

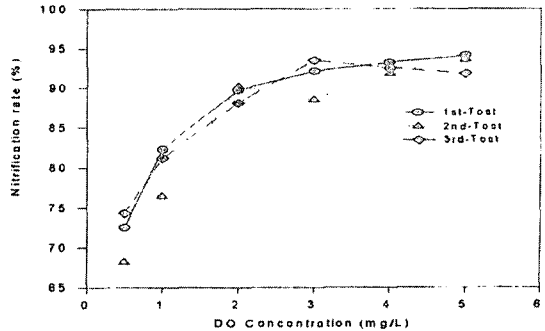


그림 5. Effect of DO concentration on nitrification rate

그림에서 볼 수 있듯이 용존산소가 증가함에 따라 질산화가 증가함을 알 수 있었으며, 용존산소가 0.5 mg/l에서 활성화된 미생물 상태에서는 72.5% 정도의 질산화가 일어남을 알 수 있었다. 그러나 90% 이상으로 안정한 질산화율을 얻으려면 3mg/l 이상의 용존산소가 필요함을 알 수 있었다. 또한 4.0 mg/l 이상의 용존산소 농도를 유지할때는 질산화율 속도가 미미하게 증가하여 에너지 비용을 생각할때 3~4mg/l로 용존산소를 관리하는 것이 바람직 하다는 것을 알 수 있었다.

### 3.2.4 탈질반응에 적합한 탄소원의 결정

탈질 반응에 있어서 탄소원의 역할은 electron transfer mechanism상에서 nitrate가 질소 가스로 환원되기 위해 필요한 전자를 자신이 산화되면서 제공해 주는 것이다. 따라서 탈질반응이 일어나기 위해서는 이러한 탄소원의 존재가 매우 중요하다. 그림 6에서 페놀, 메탄올, 초산을 탄소원으로 하여 탈질반응을 실시한 결과를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 페놀의 경우 40시간이 경과한 후에도 탈질반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 메탄올을 사용하여 탈질반응을 실시한 결과는 약 40시간이 경과한 후 탈질반응의 중간 생성물인 nitrite가 생성됨을 확인할 수 있었지만 전반적으로 탈질반응이 잘 일어나

지 않는 것으로 판명되었다. 그러나 초산을 탄소원으로 사용한 실험결과는 약 20시간이 경과한 후 초기 218mg/l의 질산이온이 51mg/l 잔류하여 77%가, 25시간이 경과하면 9mg/l 잔류하여 96%이상이 제거되어 탈질화반응을 위한 미생물의 탄소원으로서 초산이 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다.

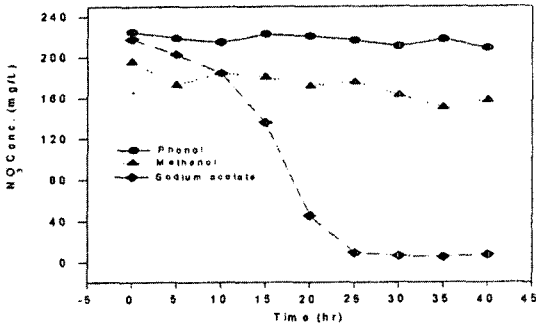


그림 6. Denitrification with phenol, methanol and sodium acetate as a carbon source

#### 4. 결 론

생물학적 질소제거공정을 이용하여 코크스 폐수중에 함유된 질소화합물의 처리에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고농도 질소화합물을 함유한 폐수의 질산화 공정을 촉진하기 위한 전처리 과정으로 30도에서 공기폭기에 의한 암모니아의 탈기는 pH가 11이상이므로 조절함으로써 초기 부하량의 60%이상을 저장할 수 있다.
- 2) 회분식 실험장치에서 질소부하 변화에 따른 질산화 실험을 수행한 결과 0.3kg TKN/kg MLSS 이하에서 80% 이상의 질산화율을 얻을 수 있어 폐수중에 함유된 질소화합물을 효과적으로 제거하기 위해서는 이값 이하로 관리해 주어야 한다는 것을 보여주었으며, 이때의 반응기 체류시간은 16시간이 적합한 것으로 나타났다.
- 3) 호기조내 용존산소의 농도가 3.0 mg/l 일때 90%이상의 질산화가 진행되어 경제적이고 효율적인 질소화합물을 제거하기 위해서는 pH는

7.5, DO는 3.0~4.0 mg/l로 관리하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

- 4) 페놀, 메탄올, 초산등 탄소원에 대한 탈질반응 적합성 여부를 실험한 결과 페놀, 메탄올은 효과가 미흡했지만 초산을 탄소원으로 이용한 경우 25시간이 경과하면 질산성질소가 96% 이상 제거되어 가장 효과적인 것으로 나타났다.

본 실험을 통하여 얻어진 고농도 질소화합물 제거공정의 최적조건을 요약하면 고농도의 질소화합물 함유 폐수를 암모니아 탈기설비를 전처리 과정으로 이용하여 유입부하량을 0.3kg TKN/kg MLSS이하로 조절한 후 호기조로 유입한다. 질산화공정의 수리학적체류시간을 16시간 이상 지속하여 암모니아의 질산화를 유도하고 그 유출수를 무산소조로 연결하여 초산을 이용한 탈질반응을 가속화 함으로서 완전한 질소제거효과를 얻을수 있다.

#### 5. 참고문헌

1. Lee, D. H. K., Environ. Research, Vol.3, 484~511 (1970)
2. Gallagher, J. R., Shockey, R. E. and Mayer, G. G., PDU Scale Nitrification and denitrification of great plants gasification plant's stripped gas liquor, DOC/PE/60181-2000, D86 DO8840, 1~34 (1986)
3. Bhattacharyya, A., Middleton, A. C., Enhanced biological treatment system for coke plant wastewater achieving complete nitrification, Kpoers Company Inc., Pittsburgh, Pennsylvania, 354~372 (1980)
4. Dawson, R. W., and Murphy, K. L., Advances in Water Pollution Research pp 671-680 (1973)
5. Gayon, V., and Dupetit, G., Mem. Soc. Bordeaux, ser.3 2, 200-204 (1986)
6. Painter, H. A., Prog. Water Technol. 8(4/5), 3-29 (1977)