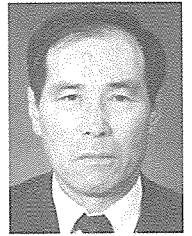


탈질 처리 공정을 위하여

이복춘 | 환경(수질)·화공(고분자제품) 기술사
한국과학기술정보연구원 전문연구위원
인천환경기술개발센터 훈닥터



1. 서언

- 가) 호소와 해역의 부영양화를 방지하기 위하여 정부는 2004년 9월부터 질소와 인을 배출허용기준에 포함시켰으므로 하·폐수처리 시설에서는 탈질, 탈인 설비를 추가해왔다.
- 나) 그러나 일본과 같은 선진국의 예를 보아 질소, 인에 대해서도 총량 기준을 적용하고, 또 부영양화가 빈발하는 수역에 대해서는 가중치를 적용할 가능성이 있으므로, 탈질, 탈인 시설에 대한 관심이 증대할 것을 예상된다. 생물학적 처리방법에서 미 처리된 인 성분은 약품에 의한 응집처리로 제거할 수 있으므로 본 원고에서는 탈질 시설에 대해서 논의하고자 한다.
- 다) 일반적인 탈질 기술, 국내 특허기술과 함께 필자가 한국과학기술정보연구원의 전문위원으로 접하였던 해외기술을 기초로 본 원고를 작성하였다.

2. 탈질 기술의 종류

- 가) 탈질 기술은 무기 탈질과 함께 생물학적 탈질이 있으며 경우에 따라 무기탈질 기술과 생물학적 탈질 기술을 병합해서 운영할 수 있다.
- 나) 무기탈질 기술의 종류에는 활성탄 흡착 법, 역 삼투압법, 전기투석법 및 전해법 등이 있고 생물학적 탈질 기술에는 작용하는 미생물에 따라 질산화 세균에 의한 통상적인 생물학적 탈질과 바실러스 균에 의한 탈질로 구분할 수 있다.
- 다) 사용용도에 따라 적용하는 탈질 기술은 서로 다르다. 정수처리에서는 맛, 냄새와 위생에 따른 문제로 인해 약품 또는 미생물을 사용할 수 없기 때문에 활성탄 흡착법, 역 삼투압 및 전기투석법을 제외하면 적용할 수 없는 경우가 허다하다. 하(폐)수 처리에서 질소성분 제거를 위한 유기물질 농도가 충분하면 통상적인 생물학적 탈질을 채택할 수 있으나

유기물질 농도가 부족하면 별도의 유기물질 공급원을 투입하여야 한다. 이때 질소성분에 대한 유기물질로 표시되는 C/N 비는 유기물질 성상에 따라 다르며 3~5배 사이에 해당한다.

라) 폐수 중에 유기물질이 존재하지 않거나, 생물학적 탈질 시설을 위한 부지가 부족하면 무기탈질 기술을 적용하는 경우가 있다. 이때 활성탄 흡착법은 일정 기간이 지난 뒤에 폐 활성탄을 재생 내지 폐기하여야 할 필요가 있고, 역 삼투압법과 전기투석법에서는 농축된 질소성분을 생물학적 탈질 등 다른 방법에 의하여 재 처리하여야 할 필요가 있다.

마) 최근에 합금전극으로 개발된 전해법은 다른 무기탈질 기술과 비교해 폐기물이 발생하지 않고, 질소성분도 농축되지 않으며 질소가스로 바로 방출되면서, 기존의 생물학적 탈질에 비해 소요부지도 1/20로 절약되는 이점이 있다.

바) 통상적인 미생물 탈질 기술에서 혐기조, 무산소조, 호기조의 배열에 따라 AO, A₂O, Bardenpho, UCT 프로세스 등이 있으나 이번 원고에서는 언급하지 않고 접촉여재를 이용한 통상적인 생물학적 탈질법과 바실러스 균에 의한 탈질법 그리고 무기탈질 기술에서 전기투석법과 전해법을 중심으로 소개하고자 한다.

〈표-1〉 탈질 기술

구분	탈질 기술명칭	용 도	비 고
무기탈질	활성탄 흡착법	정수, 하(폐)수처리	폐 활성탄 재생이 필요
	역삼투법	정수, 하(폐)수처리	농축 질소성분 처리요
	전기투석법	정수, 하(폐)수처리	농축 질소성분 처리요
	전해법	하(폐)수처리	-
생물학적 탈질	질산화균에 의한 탈질	하(폐)수처리	무산소조, 혐기조, 호기조로 구성
	바실러스에 의한 탈질	하(폐)수처리	호기조만으로 구성

3. 미생물에 의한 탈질 기술 비교

가) 통상적인 생물학적 탈질 방법은 아 질산화, 질산화 및 탈질에 관계하는 3종류의 미생물이 작용하지만, 바실러스에 의한 탈질에는 바실러스 균이 작용한다. 바실러스에 의한 탈질 방법에서도 일반 활성오니법에서와 같이 여러 종류의 세균이 작용하지만 60% 이상의 우 점화된 바실러스 균이 주로 작용한다.

나) 작용하는 미생물 때문에 통상적인 생물학적 탈질에는 다수의 반응 조가 필요하지만 바실러스에 의한 탈질은 호기 조만 필요하다. 또한 아 질산화 및 질산화 반응은 10°C 근처에서 거의 진행되지 않으나 바실러스 균에 의한 반응은 7°C 근처에서도 원만하게 진행되는 것이 확인되었다.

다) 바실러스 균은 일반 호기성 박테리아에 비해 침강성이 불량하기 때문에 침전 조에서 DO 농도를 0.5ppm 이하로 낮추고 MLSS 농도를 높여서 운전할 필요가 있다. 바실러스 균은 기후, 특성물질 등에 내성이 강하고, 열악한 조건에서는 더 많은 흡착물질 내지 가수분해 물질을 방출하기 때문에 이러한 성질을 이용하여 열악한 침강 성을 해결하고 있다.

라) 이 때문에 바실러스 균에 의한 처리수질은 통상적인 생물학적 처리수질보다 우수하고, 높은 MLSS로 인해 발생하는 잉여오니 량도 적다. 그리고 호기조 반응에서 DO농도를 1ppm 이하로 운영하기 때문에 통상적인 생물학적 처리방법에 비해 송풍기에 소요되는 동력을 절약할 수 있다.

마) 그러나 바실러스 균의 생육을 위해 통상적인 생물학적 처리방법에서는 사용하지 않는 무기 염을 소

량 첨가하여야 한다. 첨가량은 유입수의 BOD농도에 비례한다. 현재 운영되고 있는 바실러스 공법은 호기 조에서 DO농도 조절방법과 호기조 후단의 DO농도 감소방법을 개선한다면 그 적용범위가 더욱 확대될 것으로 보인다.

바) 통상적인 생물학적 탈질 처리방법에서도 무산소조, 혐기조를 설치하지 않고 운영하고 있는 방법이 있다. 예를 들어 호기조 내부에 접촉여재를 투입해서 접촉여재에 기생하는 미생물에 의해 탈질 효과를 얻거나, 표준 활성오니법에서도 호기조 전단에 DO농도를 0.5ppm으로 조절하면서 반송오니 비율을 높인다면 소기의 탈질 효과를 이룩할 수 있다는 보고도 있다.

4. 접촉여재를 이용한 미생물 탈질

가) 일본에서 폐쇄성 수역에서 발생하는 질소, 인에 의한 부영양화를 방지하기 위하여 질소, 인을 제거할 수 있는 정화조가 개발, 실용화되었다. 중, 대규모의 정화조는 이전부터 질소, 인을 동시에 제거할 수 있었지만, 소규모 정화조(처리대상 인원 5 ~ 50인)의 경우 질소여상 접촉폭기방식, 혐기여상 생물여과방식 등의 혐기, 호기 순환법에 의해 질소 성분을 제거하였으나, 질소와 인을 동시에 제거할 수 있는 정화조는 관리빈도, 코스트면과 유지관리면에서 실용화가 지연되어 왔다. 그러나 최근에 철 전해법의 개발에 의해 질소와 인을 동시에 제거할 수 있는 가용 정화조가 실용화되고 있다.

나) 장치의 개요

① 처리방식

- 1차 처리로 혐기여상조, 2차 처리로 담체유동 생물여과조를 채택하며, 처리수조로부터 질산화역순환에 의한 탈질과, 담체유동 생물여과조에서

철분해법에 의한 탈인을 연결하여 질소, 인을 동시에 제거하고 있다.

② 혐기여상조, 유량조정장치

- 급격한 부하변동에서도 처리기능을 안정화하기 위하여 혐기여상조(제1실, 제2실)의 상부에 유량조정을 위한 일시적 저장조를 확보하고 있다.

- 혐기여상조 제1실 내에는 골함석 여재가, 그리고 혐기여상조 제2실 내에는 골격구(骨格球)형 여재가 충전되어 있다.

③ 담체유동 생물여과조

- 담체유동 생물여과조에는 중공 원통상의 담체가 충전되어 있고, 산기장치가 설치되어서 상부는 호기처리하는 『호기부』와 하부는 부유물질 등을 여과하는 『여과부』로 나누어진다.

- 처리수조 하부에서는 에어리프트 펌프에 의해 순환수를 항상 혐기여상조 제1실로 이송하고 있다. 순환 이송량은 대략 4Q(Q는 1일 유입오수량)를 목표로 이송한다.

- 송풍기에 부속된 타이머에 의해 설정시간이 되면 공기 토출이 산기에서 역세로 바뀌어 담체유동 생물여과조 하부에 설치된 역세 장치로부터 공기가 토출되고, 역세가 개시되어 조의 내부에서 혼합교반이 이루어진다. 박리된 고형물은 오니이송용 에어리프트 펌프에 의해 조 하부에서 혐기여상 제1실로 이송된다.

④ 인 제거장치

- 담체유동 생물여과조내에 2매의 철판을 설치하고 직류전극을 접촉시키면 양극에서 철이 용출되고, 수중의 인산이온과 반응해 인산철로 침전되어 여과, 분리된다.

⑤ 처리수조와 소독조

- 담체유동 생물여과조에서 처리된 처리수는 처리수조에 저장되고, 회전 조정벽을 경유해 소독조로 유입된다. 소독 조에는 소독약(고형염소제)이 충전되어 있다.

다) 실용화 단계

- 질소, 인 제거 정화조는 2000년 4월에 (재)일본 건축센터의 성능평가(방류수의 BOD; 10mg/l 이하, T-N; 10mg/l 이하, T-P; 1.0mg/l 이하의 처리성능)를 받고 그 후 각종인허가를 거쳐 2002년 4월에 일본 최초로 질소, 인 제거형식 가정용 정화조로 등장하게 되었다.

5. 전기 투석 법에 의한 탈질

가) 극성변환방식 전기투석법의 원리

전기투석은 전기에너지에 의해 막을 중개로 용액이온을 다른 한쪽으로 이동시키는 프로세스이다. 전기투석에서 전기극성을 전환(양극 ↔ 음극)하면, 스케일 방지용 산을 주입할 필요가 없고 막의 해체와 세정이 경감된다.

이렇게 전극의 극성을 일정 시간마다 전환시키는 극성전환 방식 전기투석법(electrodialysis reversal; EDR)은 다음과 같은 특성이 있다.

- 극성전환에 의한 자기 세정기능; 이온교환막 표면에 부착하는 유기 콜로이드는 전극의 극성전환에 의해 전기적으로 박리, 제거된다.
- 스케일 방지용 약품이 불필요하다.
- 높은 회수율; 스케일 방지용 산을 투입하지 않으므로 배수를 재이용할 수 있다. 극성전환 후에 질산성 질소 농도가 높은 배수를 회수하므로 회수율이 높아진다.
- 설치면적 절약; 이온 교환 막을 수평으로 조립하므로 투석조가 치밀하다.

나) 전기투석 농축배수의 생물학적 탈질방법

전기투석 법에 의한 질산성 질소는 생성실에서 농축실로 이동하기 때문에 농축배수의 질산성 질소농도는 약 10배로 농축된다. 이러한 농축배수의 질산성 질소를 제거하기 위하여 생물학적 탈질법을 효

과적으로 사용한다.

생물학적 질산성 질소 제거방법은 다음과 같다.

- 탈질균을 반응조에 정착시키고 여기에 전기투석 장치의 농축배수를 통과시키면 질산성 질소는 질소 가스로 변화되어 대기로 방출된다. 이와 같은 반응에는 수소 공여 체로 메탄올을 첨가한다.
- 생물탈질 장치에는 자기 조립화한 입자로 된 탈질균을 이용하므로 특별한 조작을 하지 않고 탈질균을 고농도로 유지할 수 있기 때문에 유지관리가 용이하고, 농도변화에 강하다.
- 탈질조는 입자로 된 펠릿부와 발생가스를 분리하고 입자유출을 방지하는 GSS(gas-solid separator)부로 구성되어 있다. 탈질조는 상향류식으로 원수와 메탄올은 하부로부터 공급되고, 처리수는 상부에서 유출된다. 원수가 탈질조를 통과하는 사이에 원수중의 질산이온은 탈질균에 의해 질소가스로 환원 제거되고, 외부에서 공급된 메탄올은 물과 탄산가스로 분해된다.
- 입자로 된 탈질 균은 원수 및 발생가스에 의해 팽창하지만, 2 ~ 3mm로 크고, 침강속도가 높기 때문에 처리수에 유출되지 않는다.

다) 일본 내 지방자치단체에 의한 운영사례

발농사가 중심인 NAKASAKI 현의 일부 지역에서는 퇴비와 질소계통 비료를 과잉으로 시비해 수돗물의 원수인 지하수가 질산성 질소에 의해 오염되고 있다.

① A정에서 운전상황

- 전기투석장치 : 원수의 질산성 질소 평균농도는 12.9mg/l 이고, 처리수는 3.1mg/l (평균제거율; 76%)로 안정되게 처리되고 있다.
- 생물탈질 장치 : 3년간 운영 데이터에서 농축액 속의 질산성 질소는 114 ~ 201, mg/l 로 변동하고, 평균 143mg/l 이지만 처리수의 질산성 질소는 평균 3.4mg/l 로 되어 질산성질소의 평균 제

- 거울은 97.6%로 안정적인 처리를 지속하고 있다.
- ② B정에서 운전상황
- 전기투석장치: 원수의 질산성 질소 평균농도는 12.5mg/l 이고 처리수는 3.6mg/l (평균제거율; 71%)로 안정되게 처리되고 있다. 2000년의 7개월간에 원수의 칼슘경도 평균농도는 52.3mg/l , 마그네슘경도 평균농도는 24.4mg/l 이고, 처리수의 평균농도는 칼슘경도가 12.6mg/l , 마그네슘경도는 6.3mg/l 이다.
 - 생물탈질 장치: 2000년의 3개월간 농축액 속의 질산성 질소는 평균 66.8mg/l (최저 56.5mg/l)호 변동하지만 처리수의 질산성 질소는 평균 5.5mg/l 로 안정적인 처리를 지속하고 있다.

6. 전해질소제거법

가) 전해질소제거장치 개발의 배경

전해법에 의한 질소제거는 암모니아성 질소와 차아염소산 간의 산화 환원반응을 응용한 전기화학적 탈질법이 있다. 그러나 바닷물수준의 고농도 염화물 이온용액 속에서 처리하여, 암모니아성 질소의 10% 이상이 질산성 질소로 산화되어 잔존하였다. 그러나 전해법에 의한 폐수처리는 조작이 간단하고 장치의 크기에 비해 처리능력이 크고 BOD원이 없는 무기폐수에 적용이 가능하고, 폐기물도 발생하지 않으므로, 전해에 의한 탈질이 장기간 연구되어 왔다.

나) 전해탈질 기구의 특징

① 전극에서 반응

- 양극반응: 양극에서는 수소가스와 수산기가 발생하고, 질산성 이온과 아 질산이온이 환원되어 암모니아와 물로 변한다.
- 음극반응: 음극에서는 산소가스와 수소이온이 발생하고, 염소이온이 염소를 거쳐 차아염소산과

염산을 형성한다.

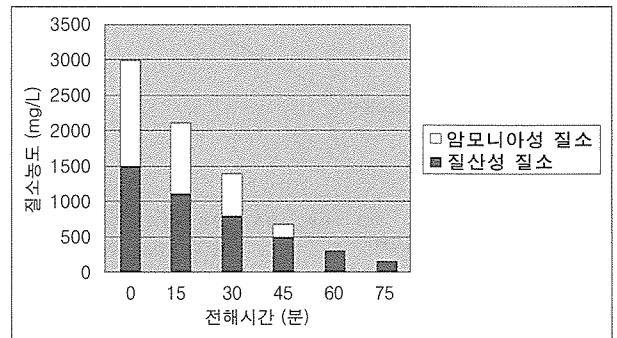
- 전해 조 반응: 양극에서 생성된 암모니아의 음극에서 생성된 차아염소산은 서로 반응하여 질소가스, 염산 및 물로 변한다. 여기에서 생성된 염산은 가수분해하여 음극반응에 다시 참여하여 기존의 전해 법에 비해 염화물의 이온농도를 낮출 수 있다.

② 장치의 특징

- 1B와 2B쪽의 합금금속을 양극판으로 사용하여 수소발생을 억제하고 고효율로 환원시킨다. 질산이온에서 생성되는 암모니아로부터 1B(구리)쪽을 보호하기 위하여 구리계통 다원합금이 개발되었다.
- 음극판은 티타늄 판에 백금, 이리듐 등의 귀금속을 피복시켜 반응특성과 내식성을 향상시켰다.
- 1% 이하의 낮은 농도의 염화물과 전극 판에 의한 촉매작용으로 질산성질소의 재 발생을 억제하고 있다.

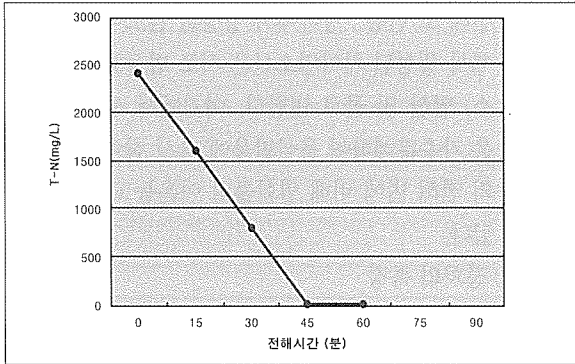
③ 시판용 시설에 의한 처리효능시험

- 질소형태에 따른 처리효과



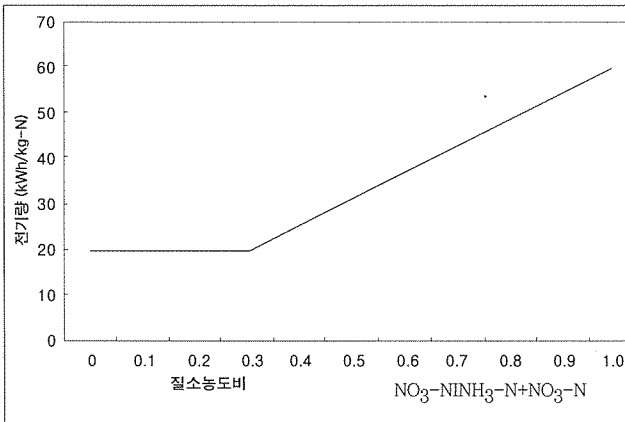
전해시간	질소농도 (mg/L)	
0 분	3,000	1,500
15 분	2,100	1,100
30 분	1,400	800
45 분	700	500
60 분	300	
75 분	180	

- 처리 시간에 따른 암모니아성 질소처리효과



- 처리대상 : 황산 암모늄 2400 mg/l
- 사용전류 : 8000 A
- 염소이온농도 : 5000 mg/l
- 암모니아성 질소처리에서 질산성 질소는 거의 발생하지 않음.

- 질소농도비와 전기량과의 관계



- 질소농도 비 (질산성 질소 / 암모니아성 질소 + 질산성 질소) 가 0 ~ 0.3일 경우에는 대동소이 하지만 그 이후는 전기량이 증가한다.

④ 상업용 시설

- 장치사양 : 4000A와 8000A 2종류가 있다.
- 납품처 : 2003년 10월 이래 2개소가 있다.

- Maker명 : Sanyo Denki

⑤ 문제점

- Batch 처리를 연결하여 연속식이라고 하나, 투입과 배출이 일정한 연속처리 시설의 개발이 요구된다.
- 개발 초기이므로 장비가격이 높고, 일본 국내판 매에만 주력하고 있다.

7. 결론

가) 인구의 집중화 및 생활환경의 변화에 의해 호소와 해역의 부영양화를 예방하기 위하여 고효율과 안정적인 처리효율을 가진 탈질, 탈인 공법이 요구된다. 최근에 이르러 관심을 받고 있는 탈질 기술은 처리하여야 할 질소량, BOD농도, 이용 가능한 부지 등 제반 여건과 정수 혹은 하, 폐수처리 등 처리목적에 따라 그리고 유지관리비와 투자비를 감안하여 종합적으로 대처할 필요가 있다.

나) 정수처리에 필요한 전기투석법은 질산성 질소로 오염된 지역에 적합한 시설로, 역 삼투(RO)막을 이용하여도 가능하지만 농축액의 탈질을 위해서는 후단의 생물학적 탈질 공정은 동일하게 적용되어야 한다. 이러한 무기 탈질은 상수용 댐의 오염된 정수 처리에도 적용할 수 있다고 보아 진다

다) 일반 하, 폐수에서 C/N비가 높아서 생물학적 탈질이 가능하고, 질소농도가 높지 않다면, 표준 활성오니시설의 반송량과 폭기량을 조절하여 탈질 기능을 부여하거나, 폭기조 내에 접촉장치를 투입하여 소기의 목적을 달성할 수 있다.

라) 도금 폐수 또는 금속가공폐수 등 사용부지가 제한되고, 유기물질이 없는 폐수에 적용하여야 하는 전해탈질 법은 최근에 일본에서 개발되었고, 아직 보

완할 부분이 있다고 하나, 조기에 접목시켜 국내에 도입할 필요가 있겠다. 참고로 전극판의 피복상태는 전극수명에 크게 영향을 미치므로 이에 대한 배려도 요망된다.

마) 접촉여재를 이용한 미생물 탈질 기술은 규모의 차이가 있으나 질소, 인을 제거할 수 있는 정화조기술로 우리나라와 같이 처리된 하수가 댐 상류에 유입되는 곳에서는 필요한 시설이라고 보아 진다. 우리

나라의 실정상 하수관거에서 우수의 유입, 누출 등이 예상되어 발생원에서 처리하는 것이 바람직하므로 상수원을 비롯하여 질소, 인으로 부영양화가 우려되는 지역에서는 정화조 법을 보완하여 탈질, 탈인 대책을 강화할 필요가 있다고 보아 진다.

바) 신규처리장을 계획할 경우에는 잉여오니를 이용하여 유입수질을 조절할 수 있다면, 시설의 규모도 줄일 수 있고 유지관리비도 절약할 수 있다고 본다. ◀

【 참고문헌 】

1. Masahiro IMURA, Eiichi SUJZUKI, Keiji TEDUKA, Shin-ichi MIZUNO; 질소, 인 제거형식 정화조, 환경기술 Vol.33 No9. 666~670P(2004)
2. Naomichi MORI, Tatsuo SUMINO; 고농도 암모니아성 질소 내성균에 의한 질소처리기술, 화학장치, 8월호 36~41P(2004)
3. Hironobu NISHIO; 전기투석 법에 의한 질산성 질소제거, 화학장치, 8월호. 49~53P(2004)
4. Naoki HIRO; 전해질소 제거장치의 개발, 환경기술 Vol.33, No.8. 581~585P(2004)
5. Kiyooki KITAMURA, Massami EBISAWA, Keichi ISHIDA; Introduction and Utilization of Activated Sludge Model in the Bureau of Sewage, TOKYO Metropolitan Government, 용수와 폐수 Vol. 46, No.10. 845~851P(2004)
6. Takeshi TAKEMOTO, Kouji KAGEYAMA, Naoki HARA, Bunchi KIMURA; Application of Activated Sludge Model for the Control of Wastewater Treatment Plant, 용수와 폐수 Vol.46, No.10. 857~863P(2004)
7. 이복춘(李福春); 환경공학의 새로운 분야를 전개하는 활성오니모델, 환경기술인(국내), 10월호, 30~34P(2005)
8. 한국 물환경학회, 대한상수도학회 공동 춘계 발표회 논문집(2004년, 김응호, 조연제, 임수빈, 신흥경)
9. 이복춘(李福春); 잉여미생물 오니에 의한 전처리약품 대체효과, 환경기술인(국내), 8월호, 28~32P(2004)