

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 14, No. 1, Mar. 1985.

〈産學協同〉

用, 廢水中 窒素化合物 除去方法

Removal of Nitrogen Compounds in Industry and Waste Water

李在益* · 徐根學** · 成奉勳* · 卞仁錫*

차 례

1. 머 리 말
2. 질소화합물 함유원
3. 질소화합물 제거방법
4. 끝 맺 음

1. 머 리 말

산업용수 및 폐수계에 있어서 아-민, 니트릴, 단백질 또는 암모니아등과 같은 질소화합물(Nitrogen Compound)이 유입됨으로써 각종 수계(水系)에 미치는 영향은 일차적으로

가. Algae(藻類)의 성장에 따른 부영양화(Eutrophication) 또는 적조(Red Tide) 현상 유발.

나. 질산화 반응(Nitrification)에 의한 수중 용존산소(Dissolved Qxygen)감소로 인한 문제.

다. 각종 어패류에 대한 유독성

라. slime 장애로 인한 부식

마. 금속부식으로 인한 기기장치 수명 단축

바. 염소처리시(Chlorination) 다량의 염소(Chlorine) 소비로 인한 pH저하 문제와 이에 따른 장치 부식 유발등과 같은 여러가지 영향을 미치고 있다.

즉 공업용수관리 측면에서는 라), 마), 바), 향이 문

제가 되며

상수도 및 수자원관리 측면에서는 가), 라), 마), 바) 향이 문제가 되고 있으며,

수질오염방지 즉 환경관리측면에서는 가), 나), 다), 향이 문제가 되고 있는 실정이다.

일반적으로 각종 산업용수 및 폐수중에는 수십~수만 종류의 박테리아가 여러가지형태로 서식하고 있으므로 이러한 박테리아와 Algae의 영향분인 질소화합물이 존재할 경우에는 활성오니(Activated Sludge)중에야생적으로 생식하고 있는 自榮養性의 편성호기성 질화균 즉 아질산화균(대표적인것으로는 Nitrosomonas), 질화균(대표적인 균으로는 Nitrobactor)의 생리작용으로 수중의 질소화합물이 아질산 및 질산으로 산화됨으로써 공업용수일 경우에는 pH를 저하시켜 부식을 촉진시키며

산업폐수로 향만이나 호수로 처리되지 않은 상태로 방류될 경우에는 Algae 및 Plankton 이 異狀번식되어 부영양화(Eutrophication) 현상을 유발시켜 수산업에 막대한 피해를 미치는등 자연 환경학적으로 불균형 현상이 야기된다는것은 주지의 사실이다.

일반적으로 수중에 서식하고 있는 Algae Plankton의 영양분으로서는 인(Phosphorous)과 적당량의 질소(Nitrogen)가 필요하나 이같은 물질이 다량일 경우에 부영양화의 원인이 되고 있으며, 특히 질소화합물이 중요한 역할을 하고 있다.

즉 질소분으로써 부영양화의 한계농도는 0.15mg/ℓ ~0.30mg/ℓ 정도임으로 산업용수 및 폐수에 질소화합물이 유입 또는 방류되는 것을 가법계 생각할 문제가 아니라 생각한다.

외국에서는 근본적으로 각종 수자원과 수산업을 적극

* : 韓國肥料工業株式会社

** : 釜山水産大學 応用化学科

적으로 보호하기 위하여 민간기관이나 정부기관에서 수중 질소화합물 제거기술을 개발, 현재 실용화되고 있으며, 보다 경제적이고 처리효율이 높은 제거기술개발에 박차를 가하고 있는 동시에 질소화합물이 다량으로 배출되고 있는 특정지구에서는 암모니아분으로써 1mg/ℓ ~ 2.5mg/ℓ 이하로 규제치를 설정하여 질소화합물의 배출량을 강력히 규제하고 있는 실정이므로 본문에서는 폐수처리 및 수자원관리에 조금이나마 도움이 되기 바라면서 질소화합물 제거방법에 대하여 간단히 소개하고자 한다.

2. 질소화합물 함유원

질소화합물을 함유하고 있는 폐수(Cliute liquid waste)는 여러가지 형태의 폐수로 각종 공장에서 다량으로 배출되고 있으며, 질소화합물이 함유된 폐수원을 분류하여 보면 표-1에서와 같이 4가지 부류로 분류할 수 있다.

표-1. 질소화합물 함유원

부 류	질 소 함량(mg/ℓ)	업 체
1	~6,000	코-크스 제조업 분뇨처리
2	~1,000	비료 공장 제당 공장 발효 공장
3	~500	석유화학공업
4	~50	하수도 종말처리장

즉 제1부류는 질소화합물이 가장 많이 함유되어 있는 코-크스 제조업 및 분뇨처리공장폐수로써, 코-크스제조업의 경우 1~2%의 질소화합물을 함유한 석탄으로 코-크스를 제조하므로, 이중 약 10%정도가 3,000mg/ℓ ~ 6,000mg/ℓ의 암모니아를 함유한 가스액으로 배출되고 있으며, 분뇨처리공장에서는 약 1000mg/ℓ 정도의 단백질을 함유한 질소화합물이 6000mg/ℓ 정도 배출되고 있다.

제2부류에 속하는 공장폐수로써는 수 100mg/ℓ 정도의 질소화합물을 함유한 비료제조업의 폐수가 주종을 이루고 있으며 암모니아태, 요소태 및 질산태의 형태로 배출되고 있고

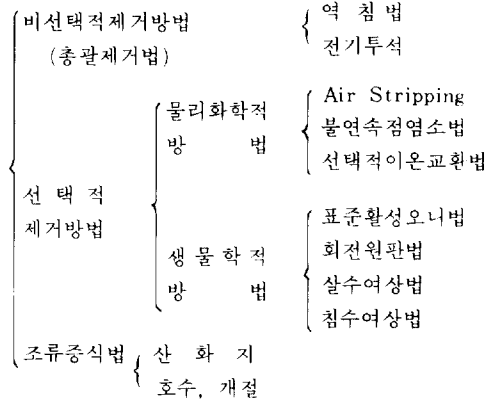
제3부류에 속하는 폐수로써는 석유화학공장이나 기타 합성수지등을 생산하거나 사용하는 공장의 폐수로 주로 아미드, 아미노, 니트릴 및 polymer 형태의 질소화합물이 주종을 이루고 있으므로 폐수처리가 제일 까다롭고 어려운 폐수라 할 수 있다.

끝으로 제4부류에 속하는 것은 주로 하수처리장에서 유출되는 방류수로 수10mg/ℓ 정도의 암모니아태로 소량 존재하고 있어 배출량이 많을 경우 소량의 질소화합물처리가 곤란한 부류의 폐수다.

3. 질소화합물 제거방법

산업용수 및 폐수중 질소화합물 제거방법은 대체적으로 표-2에서와 같이 여러가지 방법이 있으나, 水種에 따라 적합한 방법을 선택사용하여야 한다.

표-2. 질소화합물 제거방법



일반적으로 상수도 수원일 경우에는 오존분해법이나 염소처리로써 질소화합물을 처리하고 있는 실정이며 공업용수 즉 냉각수중 질소화합물 제거방법으로써는 불연속점염소법(Break Point Chlorination)이 사용되고 있으나 암모니아등이 다량일 경우에는 염소처리로 인한 장치 부식현상이 유발되는 문제점이 있으므로 암모니아의 산화를 방지하기 위하여 미생물 살균제를 주입하는 것이 가장 이상적이라 할 수 있다.

표-2에서 보는바와 같이 비선택적방법인 총괄제거법에는 역침투법(Reverse Osmosis)과 전기투석법(Electrodialysis)에 의한 방법이 있으나 이러한 방법은 암모니아 뿐만아니라 여러가지 종류의 염류와 기타 중금속이온등 대부분의 성분이 제거됨으로써 다시 순환

사용할 수 있는 특징을 갖고 있는 반면에 다른 제거방법에 비해 설치비가 비싸고 복잡한 동시에 막대한 운전경비가 소요됨으로 실질적으로 현장에서 용수 및 폐수 중 질소화합물 제거방법으로써는 논할 여지가 없고, Algae 증식법에 의한 제거방법은 산화지(Facultative Ponds) 및 Lagoon에서 질소를 Green Algae 등으로 養化除去시키는 방법으로써 유지비는 그다지 소요되지 않으나

질소화합물 제거효율이 낮다는 결점을 갖고 있다.

한편 선택적 제거방법은 그중 가장 흥미있는 제거방법으로 물리화학적 방법과 생물학적 방법으로 크게 분류하고 있으며 현재 외국에서 널리 사용하고 있는 방법이므로 본문에서는 물리화학적 제거방법과 생물학적 제거방법에 대하여 간단히 설명하고자 하며, 선택적 질소화합물 제거방법의 장, 단점을 요약하면 표-3과 같다.

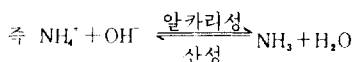
표-3. 선택적 질소 제거방법의 장, 단점

방 법	장 점	단 점
Air stripping	<ul style="list-style-type: none"> • CaCO₃에 의한 P, SS 제거 • 가격이 저렴 • 공정 간단 운전 용이 	<ul style="list-style-type: none"> • 저온에서 효율이 낮다. • 겨울에 동결 우려 • NH₃ gas 대기 방출 • Scale에 의한 trouble • 질산태 질소 제거불가
이온교환법	<ul style="list-style-type: none"> • 효율이 높다. • 온도변화에 안정 • 소요부지 면적이 적다 • 건설비가 저렴 • SS 동시제거 가능 	<ul style="list-style-type: none"> • Cost가 높다. • 공정관리가 어렵다. • 재생폐수 중 NH₃ 함유 • 질산태 질소 제거 불능 • K+ 존재시 방해
염소처리법	<ul style="list-style-type: none"> • 설비비 저렴 • 부지면적이 적다 • 온도 의존성이 없다 • N₂까지 분해 	<ul style="list-style-type: none"> • 처리수 중 다량의 염류 존재 • Cl₂ 가격고가, 취급 곤란 • 공정관리 곤란 • 잔류 Cl₂, NH₂Cl 독성 • 부반응 NO_x 생성
생물처리법	<ul style="list-style-type: none"> • 공정, 안전성, 신뢰성 • N₂까지 분해 • 유기태 질소, NO₃-N 제거 • 변동비 비교적 저렴 • 제거율 높다. • 인(P) 제거 가능 • 기존 활성오니 활용 	<ul style="list-style-type: none"> • 운전조작이 어렵다. • 소요부지 면적이 크다. • 건설비가 많다. • 저온에서 효율저하 • 독성물질 영향있다. • 오폐수처리시설 요망

가. 물리화학적 질소화합물 제거방법

1) Air Stripping 법

각종 용, 폐수중에 존재하는 암모니아태 질소(NH₃-N)는 액성이 산성 또는 중성일 경우에는 암모늄이온(NH₄⁺)으로 존재하나, 액성이 알칼리성(pH>7) 일 경우에는 암모니아(NH₃) 상태로 존재한다.



이와같이 액성에 따라 존재상태가 다른점을 이용하여 암모니아성 질소를 제거하는 방법이다.

암모니아성 질소화합물이 함유되어 있는 각종 용, 폐수에 가성소-다(NaOH) 또는 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 과 같은 약품을 주입하여 pH를 11이상으로 올리고 공기를 불어 넣어 주면 수중의 대부분의 암모니아성 질소가 제거된다.

이 방법의 요점은 pH를 높이고 기체와 액체(氣-液) 간의 접촉문제를 할 수 있다.

즉 암모니아성 질소 제거효율을 향상시키기 위해서는 첫째, pH를 11이상으로 하여야 한다.

둘째, 공기와의 접촉시간이 충분하여야 한다.

셋째, 수온 또는 공기 온도가 높을수록 좋다.

이와 같은 세가지 조건을 구비하면 수중에 존재하는 암모니아성 질소화합물은 대부분 제거된다.

그러나 본 방법은 제거효율이 좋은 반면 수온 또는 공기온도가 낮을 경우 CaCO_3 와 같은 물질이 석출되어 Scale장해를 유발하여 제거효율을 감소시키고 암모니아가 대기로 방출됨으로써 대기오염 현상을 유발시킨다는 결점을 갖고 있다.

따라서 이와같은 방법으로 암모니아성 질소를 제거할 경우 암모니아 흡수탑을 설치하여야 한다.

2) 불연속점 염소주입법

암모니아성 질소를 함유하고 있는 각종 용, 폐수에 염소(chlorine)를 주입하면 Cl/N의 비율이 증가되는 동시에 그림 - 1 과 같이 암모니아성 질소와 잔류염소농

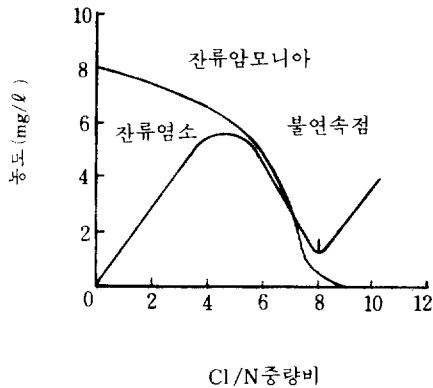
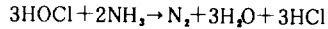
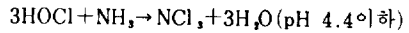
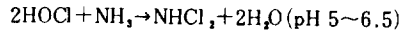
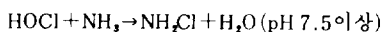
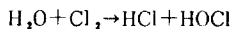


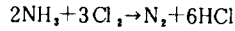
그림 - 1. 불연속점 염소처리

도가 변하며, 암모니아성 질소농도가 거의 Zero로 될 때 잔류염소농도가 최소로 되는 point가 존재한다. 이 Point를 불연속점(Break Point)이라 하며 이점에서의 암모니아성 질소와 염소와의 반응을 이용하여 암모니아성 질소를 제거하는 방법을 불연속점 염소주입법(Break Point Chlorination)이라 한다.

일반적으로 암모니아성 질소와 염소와의 반응은



이와같이 여러개의 중간 반응과정을 걸쳐 크로라민류가 생성하며, 이때 Cl/N의 이론적인 중량비가 7.6에서 불연속점이 생기므로



와 같은 반응식으로 대표되고 있다.

그러나 실제적으로는 암모니아성 질소 이외에도 염소(chlorine)와 반응하여 염소를 소비하는 물질이 수중에 다량 함유되고 있기 때문에 일반적으로 Cl/N 비를 10전후로 하여 염소를 처리하고 있는 실정이다.

물론 이러한 반응으로 생성된 크로라민은 반드시 전부가 질소가스로 전환되는 것이 아니며 일부가 잔류하게 되고, 또한 과잉으로 주입한 염소는 일부가 유독된 상태로 존재함으로써 금속부식현상을 유발시키는 경우도 있다.

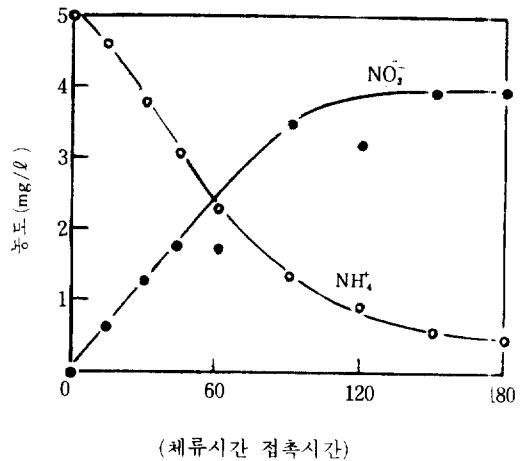


그림 - 2. NH_3 와 NO_3^- 와의 관계

불연속점염소처리법은 화학반응을 이용하는 것이므로 반응시간도 생물처리에 의한 질소제거법에 비하여 짧은 시간내에 끝나기 때문에 시설면적이 적고, 경우에 따라서는 염소 소독장치를 활용할 수 있다는 장점을 갖고 있는 반면 많은량의 염소를 필요로 하기 때문에 발생되는 염소가스에 의한 위험성이 있고 차아염소산의 경우에는 경제적으로 값이 비싸고, 용해염류농도가 증가되는 것이 결점이라 하겠다.

따라서 이러한 방법은 소규모라든지 응급처치용으로

씨는 용용가치가 있으나 대규모 시설이나 연속적으로는 활용가치가 없다고 생각한다.

3) 선택적 이온교환법

일반적으로 수연화용(水軟化用)이온 교환수지는 암모니아성 질소(NH₃-N)를 함유한 물은 용액에서 암모니아이온을 제거할 수 있는 능력은 없으나 Zeolite 만이 암모니아이온에 대하여 이상하게 선택성을 갖고 있음이 발견되어 수중의 용존한 암모니아성 질소화합물 제거에 활용되고 있다.

Zeolite란 그리스의 말(語)로써 “끓는 돌”이란 의미를 갖고 있으며 硬水를 軟化시킬때 널리 사용되고 있는 Permutite, Green Sand(Glaucanite) 등의 명칭으로 알려져 있고 천연에 존재하는 Zeolite는 Clinoptilolite를 다량 함유한 두 종류가 있으며 Clinoptilolite를 주로 사용하고 있다.

일반적으로 Zeolite는 MeO·Al₂O₃·mSiO₂·nH₂O (Me: 알칼리금속 또는 알칼리토류금속, 일반적으로 Me: Na 또는 Ca)와 같은 일반식을 갖고 있는 천연광물로써 이온교환작용과 흡착작용을 겸비하고 있어 Zeolite의 특유한 細孔의 흡착성을 이용하여 암모니아이온을 선택적으로 제거하는 방법으로 90%이상의 제거효율을 나타내고 있으나, Zeolite를 재생시에 발생되는 암모니아 처리가 문제로 되어 있으므로 별도로 재생시 암모니아 흡수탑을 설치 운영하여야 하는 문제점을 갖고 있다.

나. 생물학적 질소 제거방법

폐수(Cliute Liquid Waste) 중의 유기물을 제거하는데에 가장 효과적인 방법은 호기성미생물(Aerobic microbe)에 의한 처리법이라 할 수 있으며, 최근 운전관리 면에서 가장 대표적인 방법으로서는 활성오니법(Activated sludge) 살수여상법(Trickling filter) 및 산화지처리법(Facultative ponds) 등이 있다.

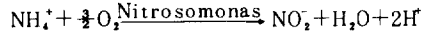
이러한 처리법은 운전관리 관점에서는 서로 다르나 전부 생물화학적 원리에 기인된 처리법이다.

일반적으로 생물화학적 질소제거방법은 자연계에 있어서 질소순환계를 인공적으로 효율을 최대로 이용하는 방법으로 Slime에 생식하고 있는 각종 호기성 및 혐기성 미생물에 의하여 폐수중의 각종 유기물이 분해됨으로써 최종적으로 질소가스를 대기로 환원 방출시키는 것이 특징이라 할 수 있다.

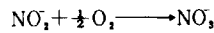
폐수에 다량 함유되어 있는 암모니아성 질소화합물의 경우 활성오니(Activated Sludge)중에 야생적으로 생식하고 있는 自榮養性 편성호기성질화균 즉 아질산균(대표적인 것으로는 Nitrosomonas), 질산균(대표적인 것으로는 Nitro bactor)에 의하여 다음과 같은 반응식

으로 NO₂-N 및 NO₃-N로 산화된후 통성혐기성탈질산균(대표적인 것으로는 Pseudomonas Denitrificans)에 의해 질소가스로 분해 제거된다.

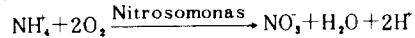
Nitrosomonas의 생물산화반응



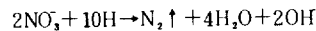
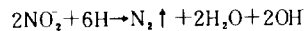
Nitrobactor의 생물산화반응



따라서



와 같이 산화되며, 이단계로 용존산소가 존재하지 않는 혐기적 조건에서는 질산균과 같이 활성오니중에 생식하고 있는 통성혐기성탈질산균에 의하여



와 같이 환원되어 질소가스로 대기중으로 방출된다.

이와같은 질화균은 증식될 경우에는 별다른 유기물은 필요로 하지 않고 NH₄⁺라든가 NO₂⁻의 산화에 의해 생성된 Energy를 이용하여 탄산가스로 환원시켜 균을 합성하는데 독립영양균으로 존재하고 있으며, 탈질산균은 증식할 경우 유기물을 필요로 하는 종속영양세균으로써 호기적 조건에서는 산소호흡을 행하고 혐기적 조건에서는 NO₃⁻, NO₂⁻가 존재하면 NO₃⁻, NO₂⁻의 분자중의 산소를 이용하여 호흡(질산호흡이라 한다)하는 통성혐기성세균이므로 현장에서 적용할 경우 환원반응용으로 유기탄소원을 주입하므로써 반응을 촉진시킬 수 있다.

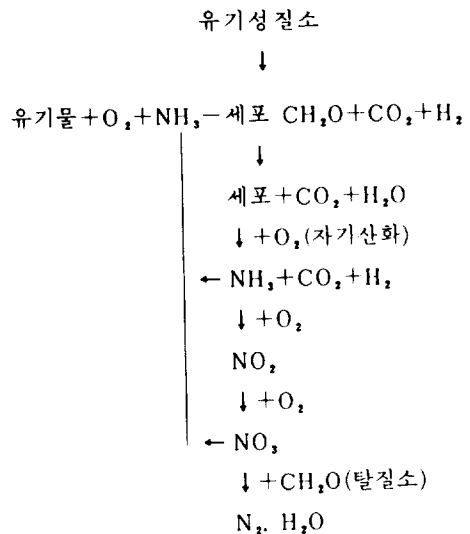


그림 - 3. 생물화학적 산화과정에 있어서 질소 순환계

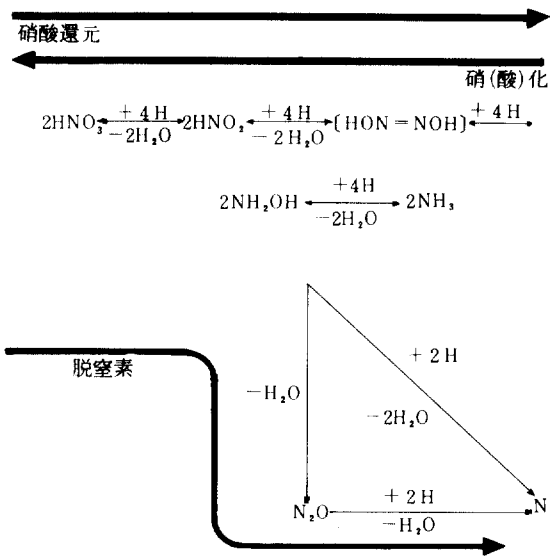
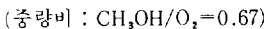
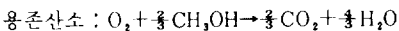
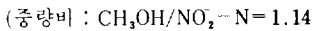
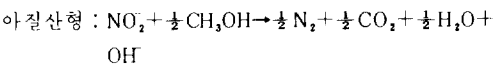
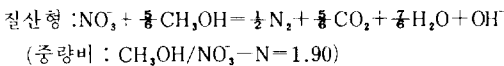


그림 - 4. 질산균 및 탈질산균의 대사경로

일반적으로 환원반응용 유기탄소원으로써는 Acetic acid, Peptone, Ethanol, Methol, Glucose 등이 널리 이용되고 있으나 아래와 같은 이유로 주로 Methanol을 사용하고 있다.

- 1) 비교적 가격이 저렴하다.
- 2) 탈질산균의 이용율이 높다.
- 3) Sludge로의 전환율이 낮다.
- 4) 취급이 손쉽다.

일반적으로 Methanol을 환원반응용 유기 탄소원으로 사용하였을 경우 Methanol에 의한 반응은



따라서 Methanol의 이론적인 주입량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Meg} = 1.90\text{N}_m + 1.14\text{N}_n + 0.67\text{D}_o$$

Meg : methanol 주입량 (mg/ℓ)

N_m : 수중의 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 농도 (mg/ℓ)

N_n : 수중의 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 농도 (mg/ℓ)

D_o : 수중의 용존산소 농도 (mg/ℓ)

그러나 주입된 Methanol은 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 만을 환원시키는데 소요되는 Energy 원으로서만 소비되는 것이 아니고 수중 혐기성 조건하에서 질산호흡이라든지 아질산호흡에 따라 탈질산균이 증식하는데도 소비된다. Mc Carty 박사는 유기탄소원으로써 Methanol의 경우에는 이론적인 Methanol 주입량의 약 20~30%가 세포합성 목적으로 소비된다는 것을 실험적으로 확인하였던바 실질적인 Methanol 주입량은

$$\text{Meg} = 2.47\text{N} + 1.48\text{N}_n + 0.87\text{D}_o$$

와 같은 식으로 나타낼 수 있었다.

따라서 현장에서 생물화학적 질소화합물 제거공정인 질산화 및 탈질산화공정을 설계 운전할 경우 고려하여야 할 인자로서는

- 1) 질소부하
- 2) 체류시간
- 3) pH
- 4) 용존산소
- 5) 수온
- 6) BOD
- 7) 유기탄소원 (탈질산공정)

으로써 가장 경제적이고 효율적인 방법을 선택 하여야 한다.

4. 끝 맺음

용, 폐수중의 질소화합물 제거방법에 대하여 이론적인 면에서 간단히 서술하였으나 실질적으로 각 공장에서 적용할 경우에는 공장 실정에 알맞는 방법을 선택 사용하여야 한다.

일반적으로

용수원으로서의 Ozone에 의한 질소화합물 분해제거 방법이 가장 이상적이라 할 수 있으며

공업용수 즉 냉각수일 경우에는 냉각수 수질과 운전 방법에 따라 다르나 미생물 살균제를 별도로 주입하여 염소처리 (max 0.5ppm) 법과 병용하는 것이 최상의 방법이라 할 수 있고

폐수일 경우에는 활성오니법과 같은 생물화학적 처리법이 가장 무난하다고 생각한다.

5. 인 용 문 헌

- 舟木満夫, 菊池道夫 : ゼオライトによるNH₃性窒素の除去工業用水, No. 198 p 63
- 江崎正直 : 廃水中の窒素除去技術とその実例, 工業用水 No. 221. p38

- 遠矢泰典, 松尾吉高, 鈴木隆幸: 1973, “窒素除去を目的とした新しい下水処理技術” 用水と廃水, 15(9) 26
- McCarty, P. L. L. Beck, P. S. Amant, 1969: Biological Denitrification of wastewaters by addition of Organic materials” proceedings of the 24th Industrial Waste Conference, May 6,7 and 8, part two. p1271
- 石黒政儀 1975: 回転用板法による下水産業廃水の二次処理および三次処理” 環境技術 4(No. 7) p18
- 池畑昭, 清水珠子: 上水道処理を目的とした NH₃態窒素のオゾン分解工業用水 No. 164 p13
- “Ozone Chemistry and Technology” Published American Chemical Society(1959) p78
- W. N. Fishbein, Anal. Chem. Acta. 37, 484(1967)
- Frank Castaldi 및 John S. Jeries “Still wanted Economical, controlled. denitrification” water and waste Engineering June(1971)