

생물막 여과에 의한 지하수중 질산성 질소의 제거

Removing Nitrate from Groundwater by Biofilm Filtration

이용두* · 고인범**

Yong-Doo Lee* · In-Beom Ko**

Abstract

The drinking water supply in Cheju entirely depends on the ground water and recently the polluted ground water bores are increasing. In 1993 Cheju Province Health-Environment Institute reported that the ground water quality of 26 of 98 bores under the drinking water quality standard. Therefore there are many investigation in the needs of the nitrate removal in the drinking water in the regin with no alternative water resources.

In this study, the following results are obtained to remove the nitrate in biofilm filtration process in which uses ethanol as external carbon source.

Over 90% of nitrate is removed after 10 days of experiment. The nitrate removal rate on filtration velocity is about 100% at 50m/day and 100m/day, and about 56% at 200m/day. The removal rate is reduced in 27% at 400m/day. Using ethanol as the external carbon source, denitrification kinetic is 1st-order. Denitrification constant k is $8.004(\text{hr}^{-1})$. The amount of the denitrificated-Nitrogen is increased as the contact time increased. Deoxydation rate constant γ is $11.895(\text{hr}^{-1})$. 0.968g of ethanol(as TOC) is needed to remove 1g of nitrate and 0.291g is required to remove 1g of dissolved oxygen.

1. 서 론

음용수를 지하수에 의존하고 있는 제주도의 경우 최근 들어 질산성질소에 의해 오염된 관정의 수가 계속 증가하는 추세에 있으며, 제주

도 보건환경연구원에서 1993년에 98개소의 관용관정을 대상으로 지하수 수질을 분석한 결과 그 중 26개소의 관정에서 질산성질소가 음용수 기준을 초과하는 것으로 조사되었다¹⁾.

따라서, 제주도와 같이 지하수 이외의 대체수원을 확보하지 못하는 곳에서는 질산성질소의 제거에 대한 필요성이 절실히 요구되어 국내외적으로 질산성질소의 제거에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 질산성질소의 제거기술로

* 제주대학교 환경공학과

**제주대학교 대학원 환경공학과

는 화학적 탈질산화, 이온교환, 역삼투, 전기 투석, 촉매식 탈질, 그리고 생물학적 탈질방법 등이 음용수로 부터 질산성질소 제거에 이용되어 지고 있다. 이 중에서 가장 많이 이용되고 있는 이온교환 방법은 소규모의 수처리시설로는 적합하지만, 대규모의 수처리에는 재생폐수의 처리 등의 문제가 제기되고 있다. 이것에 비하여 생물학적 탈질법은 물리·화학적인 방법보다 반응속도가 느리고, 유지관리 기술이 충분하게 확립되지 않은 문제점을 가지고 있으나, 단일공정으로 질산성질소를 질소가스로 변환시키는 점에서 우수하다고 할 수 있다²⁾.

생물학적 탈질공정에 있어서는 폐수 중 유기물이 탈질을 위한 수소공여체로서 충분하게 존재하지 않을 경우, 혹은 상수나 지하수 등과 같이 유기탄소: 질소의 비가 극히 적은 경우에는 외부에서 탄소원을 첨가해야만 된다. 생물학적 탈질을 위한 외부탄소원으로 Methanol과 Ethanol을 비교한 결과 Ethanol의 경우가 탈질 미생물의 성장율과 COD 요구량면에서 더 경제적이다.³⁾

따라서, 본 연구에서는 지하수 중의 질산성 질소를 제거하기 위하여 다공성 플라스틱을 여재로 이용한 생물막 여과공정에서 외부탄소원으로 Ethanol을 이용하였을 경우, 여과속도에 따른 질산성질소의 제거특성에 관하여 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 여 재

생물막 여과법에 의해 수중의 유기·무기오염물질을 효율적으로 처리하기 위해서는 적절한 여재를 선정하는 것이 필요하며 그 선정 조건은 ① 공극률이 크고, ② 비표면적이 커야하며, ③ 통수저항이 적고, ④ 충분한 기계적 강도를 가지고 파괴, 마모가 적을 것 등⁴⁾이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 다공성 플라스틱 여재(DAIWA media)를 실험의 대상 여재로 선정하였다. 실험에 이용된 플라스틱 여재의 물리적 특성은

직경이 2.38~4.57mm, 공극율 75%, 비표면적 $9.92 \times 10^3 \text{m}^2/\text{m}^3$, 비중이 0.59로 물에 뜨는 성질을 나타내고 있다. 이러한 플라스틱 여재를 생물막 여과에 적용하면 가장 큰 잇점은 역세시 동력비를 절감할 수 있고, 여과지속시간을 늘릴 수 있으며, 미생물 부착표면적이 커서 부착 미생물량을 증가시킬 수 있어 미생물에 의한 수처리 효율을 높일 수 있을 것으로 판단되어 생물막 여재로 이용하였다.

2.2. 실험장치

다공성 플라스틱을 여재로 이용하여 질산성 질소의 제거특성을 파악하기 위한 실험에 이용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

생물막 반응조인 여과통은 투명 아크릴관을 사용하여 내경 90mm, 높이 2,000mm로 제작하였으며, 생물막을 형성시키기 위한 담체로 플라스틱 여재를 높이 1,000mm로 충전시켰다. 또한 여재 충전층에 200mm간격으로 시료 채취구를 설치하여 시료의 채취에 이용하였다.

원수를 공급하기 위한 원수조는 본 대학에 공급되는 지하수에 연결하여 설치하였으며, 원수의 공급은 Pump를 이용하여 가압여과방식의

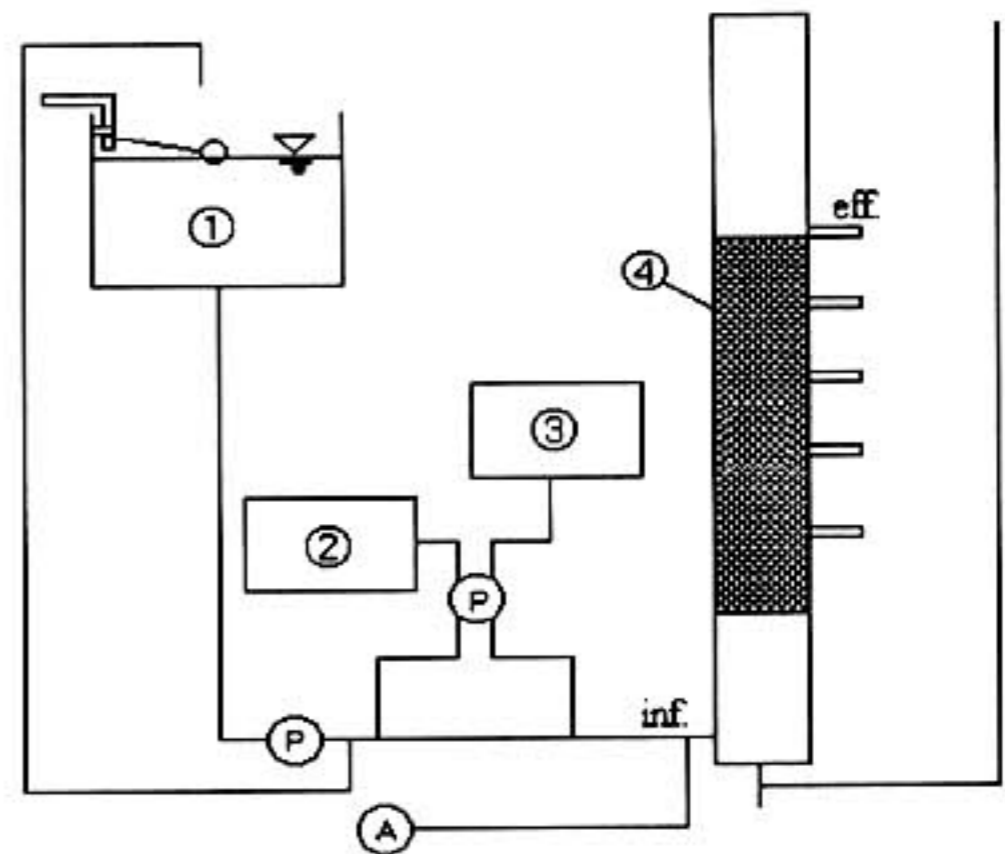


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

- ① Raw water Tank
- ② KNO₃, K₂HPO₄ Tank
- ③ Ethanol Tank
- ④ Plastic Media
- Ⓟ Pump
- Ⓐ Air Compressor

로 상향류여과를 도모하였다. 원수의 유입유량을 조절하기 위하여 by-pass Valve를 설치하여 유량을 조절하였다. 또한, 질산성 질소 및 Ethanol을 공급하기 위한 수조를 설치하였고, Peristaltic pump를 이용하여 질산성 질소 및 Ethanol을 원수 유입 tube로 주입하였다. 역세정시 공기의 주입을 위하여 Air compressor를 설치하였다.

2.3. 실험방법 및 분석방법

실험에 이용된 원수는 본 대학에 공급되는 지하수이며, 외부탄소원으로 Ethanol을 주입하여 미생물이 탄소원으로 이용하도록 하였고, 또한 질산성 질소의 제거특성을 파악하기 위하여 질산염원으로 KNO₃를 주입하였으며, K₂HPO₄를 일정량씩 주입하였다. 원수의 수질을 Table 1에 나타내었다.

본 실험에 이용된 여재의 비중이 물보다 가볍고, 여층에서 발생하는 질소가스 배출이 용이하게 되도록 상향류 방식으로 여과를 행하였다.

여층의 활성화를 위하여 100m/day의 여과속도로 질산성 질소의 농도를 10-15mg/L정도를 유지하면서 과량의 Ethanol을 주입하여, 미생물의 성장을 도모하고 질산성 질소의 제거율을 파악하였다.

질산성 질소의 제거율이 일정수준, 90% 정도로 유지하는 시점부터 여과속도를 50m/day, 100m/day, 200m/day, 400m/day로 구분하여 여과속도에 따른 손실수두의 변화와 여층 깊이에 따른 수질변화를 측정하였다. 藤田 등⁵⁾은 메탄올을 외부탄소원으로 이용한 탈질실험

에서 TOC/N비가 1.2이하에서는 탄소원이 탈질반응의 제한요인으로 작용하지만, TOC/N비가 1.2이상에서는 탈질반응에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 따라서, 본 연구에서는 TOC/N비가 1.2이상 되도록 원수의 수질을 조절하였다.

매일 1회의 역세척을 행하였고, 역세척은 초기에는 공기만을 이용하여 과도로 성장된 미생물을 탈리시켰고, 미생물이 탈리된 후 공기와 물을 이용하여 탈리된 미생물을 반응조 밖으로 배출시켰다. 세정에 이용된 세정수는 20L의 물이 이용되었다.

질산성 질소의 제거특성을 파악하기 위하여 채취된 시료에 대하여 TOC는 TOC Analyzer (TOC-180, TEKMAR-DOHRMANN) 및 NO₃⁻, NO₂⁻는 Ion Chromatograph (DX-100, Dionex Inc.)를 이용하여 분석하였으며, 수온은 봉상온도계를 이용하여 측정하였고, pH 및 DO는 수질오염공정시험법에 준하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경과시간에 따른 여층의 활성화

질산성 질소 농도를 10-15mg/L정도로 유지하면서 과량의 Ethanol을 주입하여 여층의 활성화를 위한 실험을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 보면 실험개시 10일이 경과한 후부터 질산성 질소의 제거율이 90% 이상 유지함을

Table 1. Water quality of raw water

Items	Concentration
Temp	22~25°C
pH	7.2~7.8
DO	7.3~8.3(mg/L)
NO ₂	0.21~1.84(mg/L)
NO ₃	10~15(mg/L)
PO ₄ ³⁻	3.6~5.4(mg/L)
Ethanol	12~29(as TOC mg/L)

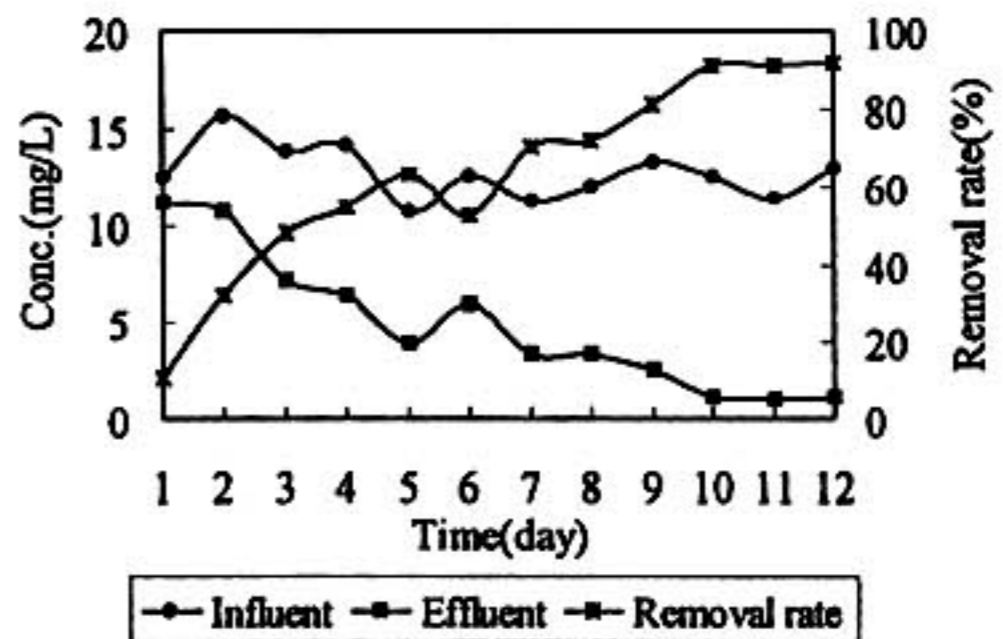


Fig. 2. Daily variation of NO₃-N in the experiment system.

알 수 있었다. 이 기간 동안 여층에는 탈질 미생물이 충분히 성장하여 육안으로도 관찰할 수가 있었다.

3.2. 여과속도에 따른 여층에서의 손실수두

Fig. 3에 여과속도에 따른 손실수두의 변화 상태를 나타내었다. 그림에서 보면 여과속도가 50m/day, 100m/day, 200m/day에서는 수두 손실이 거의 없음을 알 수 있으며, 400m/day의 여과속도에서도 24시간이 경과한 후에 10cm 정도의 수두손실이 발생함을 알 수 있었다.

수두손실은 여과지속시간의 결정을 위한 중요 요인으로 작용하는 인자이다. 수두손실이 클 경우는 빈번히 역세를 행하여 여과손실을 낮추어 줄 필요가 있다.

3.3. 여층깊이에 따른 수질의 변화

여과속도를 50m/day, 100m/day, 200m/day

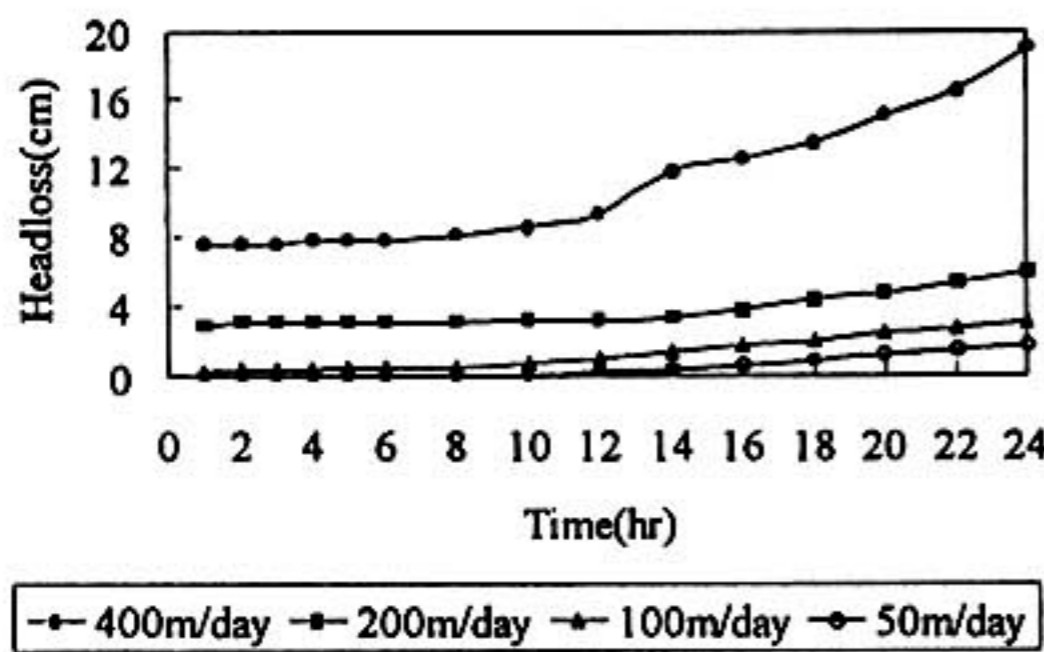


Fig. 3. Variation of headloss with each flowrates

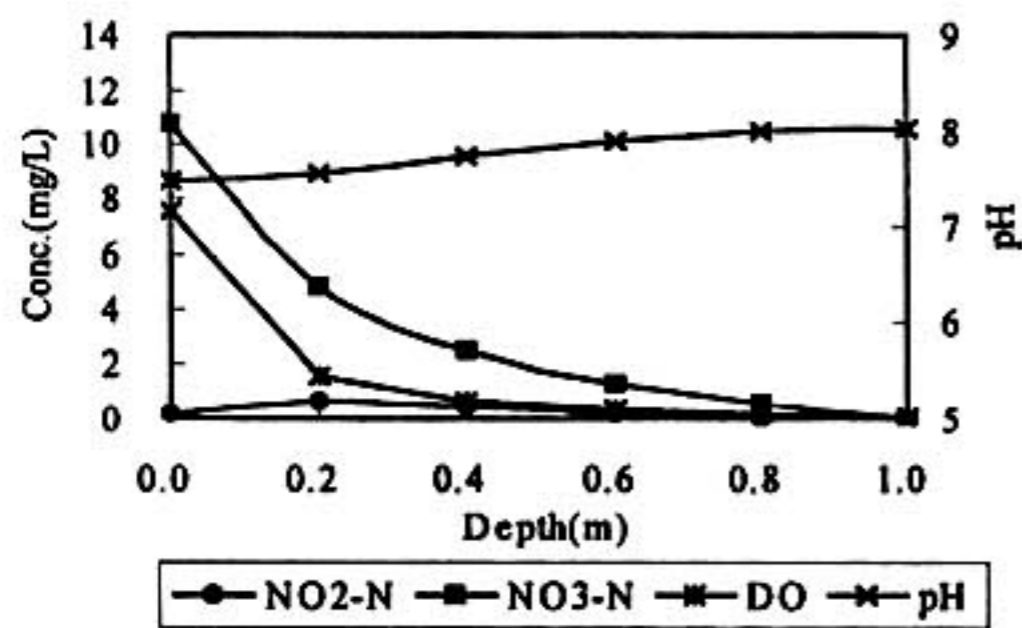


Fig. 4. Variation of water quality with depth (filtration velocity: 50m/day)

day, 400m/day로 조절하여 각각의 경우에 있어서 여층깊이에 따른 수질변화를 Fig. 4, 5, 6, 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 질산성질소의 농도가 여층깊이에 따라 감소하고 있으며, 초기에는 거의 존재하지 않았던 아질산성질소의 농도가 일단 증가를 하다가 감소하는 특성을 보여주고 있다. 이러한 현상은 질산성질소가 아질산성질소를 경유하여 질소가스로 환원되고 있음을 알 수 있다.

DO의 경우는 여층 유하방향에 따라 감소되는 경향을 보여 여층에서는 혐기성상태로 전환됨을 알 수 있었다.

pH는 여층 깊이가 0.2m까지 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 탈질반응의 결과 생성되는 알카리도에 의한 것으로 판단된다.

Kurt 등⁶⁾은 유동모래여상 반응조를 이용한

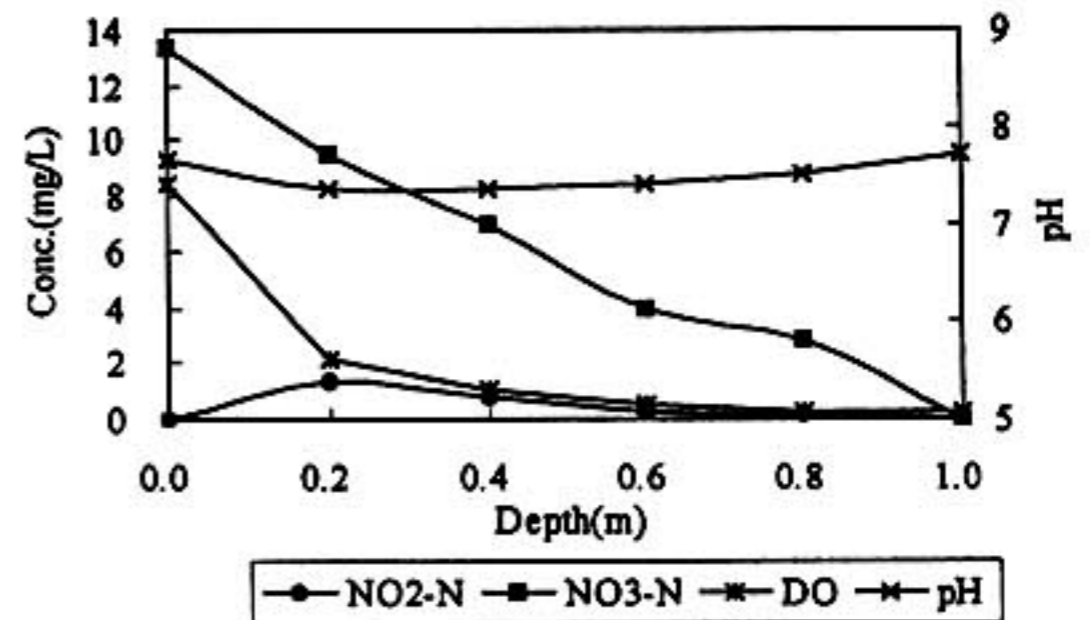


Fig. 5. Variation of water quality with depth (filtration velocity: 100m/day)

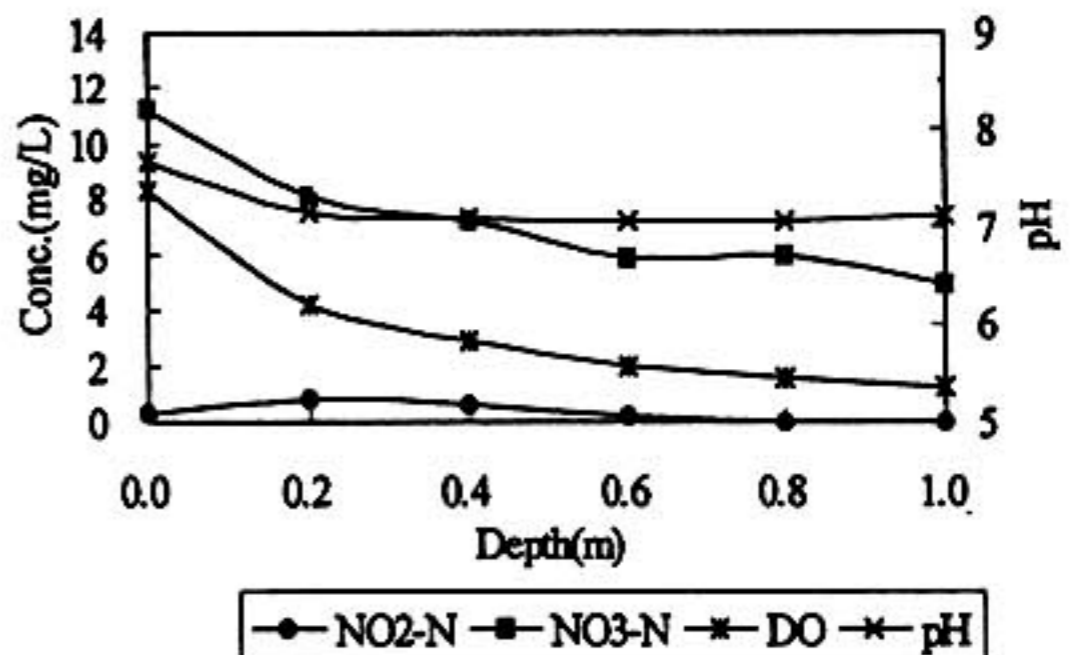


Fig. 6. Variation of water quality with depth (filtration velocity: 200m/day)

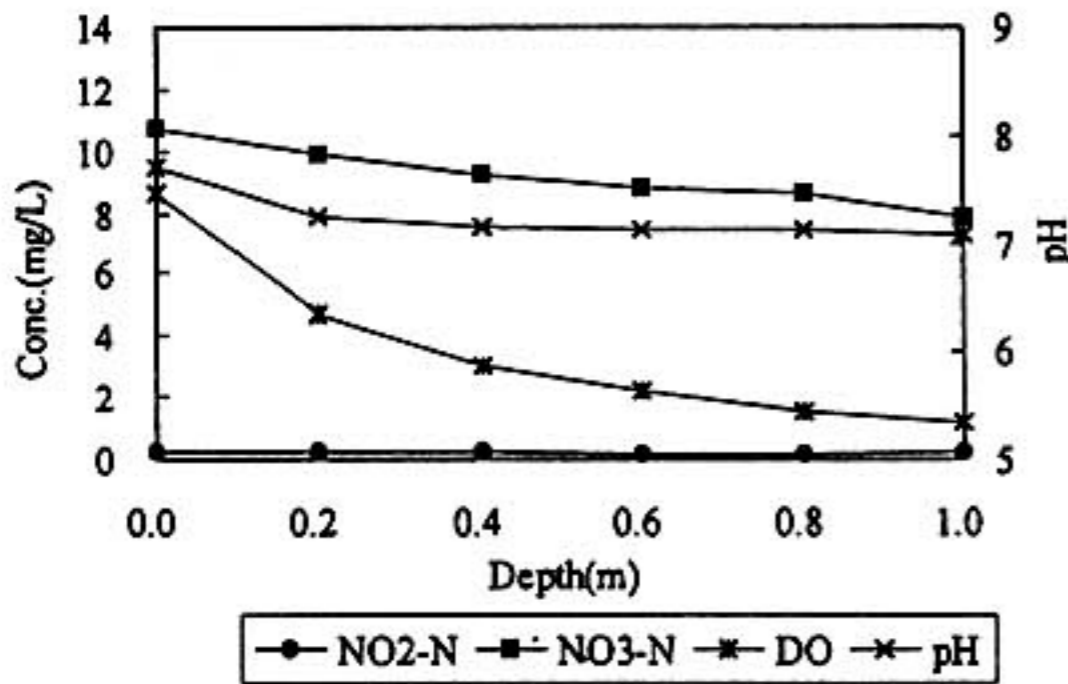


Fig. 7. Variation of water quality with depth (filtration velocity: 400m/day)

질산성질소의 최적 pH는 7.5이고, pH가 9.0 이상일 때에는 아질산염이 축적된다고 보고하였고, Metcalf와 Eddy⁷⁾는 탈질박테리아를 위한 최적 pH의 범위는 6.5~7.5라고 제안하였으며, pH의 범위가 6.1~7.9에서도 탈질반응은 진행된다고 보고하였다.

따라서, 본 실험에서 측정된 pH의 범위는 7~8이므로 충분히 탈질이 진행되는 범위임을 알 수 있다.

본 실험에 이용된 1m의 여층 깊이에서 여과 속도에 따른 질산성질소의 제거율은 50m/day, 100m/day에서는 거의 100%의 제거율을 보였으나, 200m/day에서는 56%, 400m/day에서는 27%정도의 질산성질소 제거율을 보이고 있다. 이러한 현상은 반응조내에서 미생물과의 반응시간에 직접적인 영향을 받기 때문이라고 판단된다.

3.4. 여층내에서의 탈질소 속도

여과 속도 50m/day, 100m/day, 200m/day, 400m/day의 실험조건하에서 반응조의 각 시료 채취구로부터 취한 시료의 수질분석 결과를 토대로 유입 원수의 질산성질소 농도와 여층내에서 반응시간에 따른 질산성질소 농도와와의 관계를 Fig. 8에 나타내었다.

그림에서 보면, 반응조 내를 통과하는 시간에 따라 질산성질소의 농도가 감소되는 것을 알 수 있다. 또한, 질산성질소 제거 속도식은 1차 반응식으로 표현이 가능하였고, 다음과 같

이 표현된다.

$$\frac{N}{N_0} = e^{-kt} \quad (1)$$

여기서, N_0 : 유입수의 질산성질소 농도(mg/L), N : t분후의 질산성질소의 농도(mg/L), t : 반응시간(min), k : 탈질속도상수(min^{-1})이다.

본 실험에서 얻어진 탈질속도상수 k 는 8.004(1/hr)로 나타났다.

3.5. 여층내에서 용존산소의 감소속도

원수의 용존산소 농도는 탈질소속도에 직접적인 영향을 미치지 않지만, 용존산소의 존재는 외부탄소원을 소비하며, 외부탄소원의 농도는 탈질소속도에 영향을 미치기 때문에, 용존산소의 존재는 간접적으로 탈질소속도에 관여한다고 할 수 있다.⁸⁾

여층내에서 반응시간에 따른 용존산소 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보면 용존산소는 semi-log상에서 반응시간의 증가에 따라 거의 직선적으로 감소됨을 알 수 있다.

藤田 등⁸⁾은 용존산소가 탈질소과정에 미치는 영향에 대하여 실험한 결과 탈산소과정은 질산성질소의 농도에 관여하지 않기 때문에 다음식으로 나타낼 수 있다고 보고하였다.

$$\frac{dG}{dt} = -\gamma G \quad (2)$$

적분하면

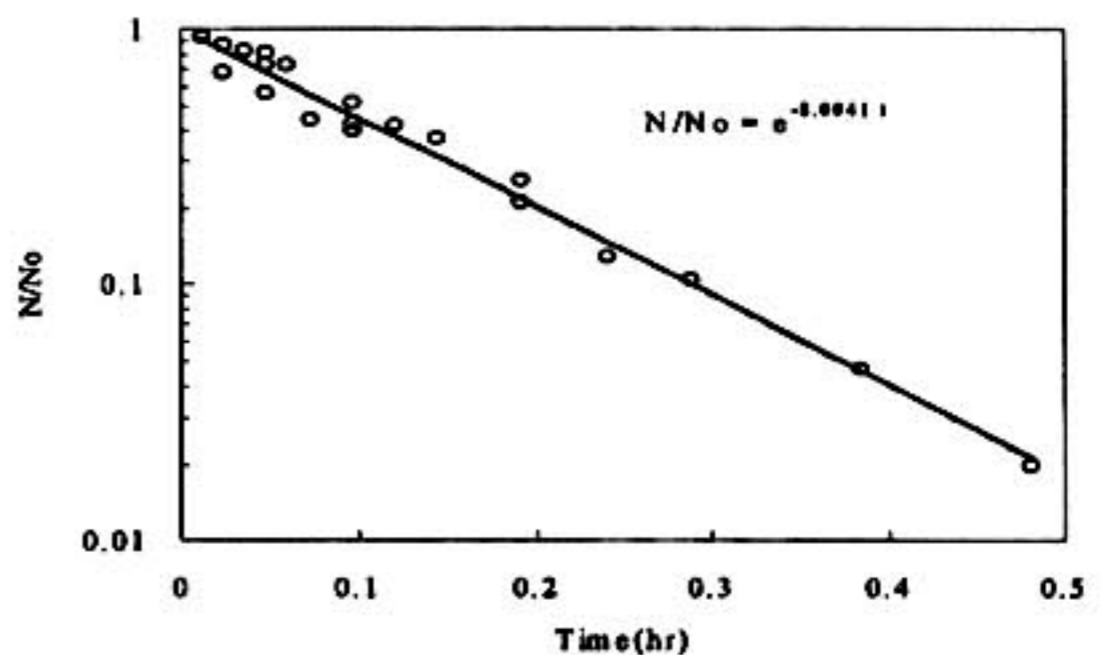


Fig. 8. NO₃-N removal with reaction time

$$G = G_0 \exp(-\gamma t) \quad (3)$$

여기서 G : 용존산소 농도(mg/L), G_0 : 원수의 용존산소(mg/L), t : 반응시간(hr), γ : 탈산소속도상수(hr^{-1})이다.

식 (3)을 이용하여 탈산소속도상수의 측정결과 γ 는 $11.895(\text{hr}^{-1})$ 로 나타났으며, 탈산소량은 여층내 체류시간에 비례함을 알 수 있다.

3.6. 탈질소·탈산소 반응에 따른 Ethanol 소비량

Ethanol은 탈질소 반응뿐만 아니라 탈산소 반응에 이해서도 소비된다. 즉,

$$\Delta E = h \cdot \Delta N + f \cdot \Delta G \quad (4)$$

로 나타낼 수 있다.⁸⁾

여기서 ΔE : Ethanol 농도의 감소량(as TOC)(mg/L), ΔN : 탈질소량(mg/L), ΔG : 용존산소 감소량(mg/L), h : 질산성질소 1을 제거하기 위한 Ethanol량(as TOC)(-), f : 용존산소 1을 제거하기 위한 Ethanol량(as TOC)(-)이다.

식 (4)를 용존산소 감소량으로 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta E / \Delta G = f + h \cdot \Delta N / \Delta G \quad (5)$$

Fig. 10에 여과속도를 100m/day로 하였을 경

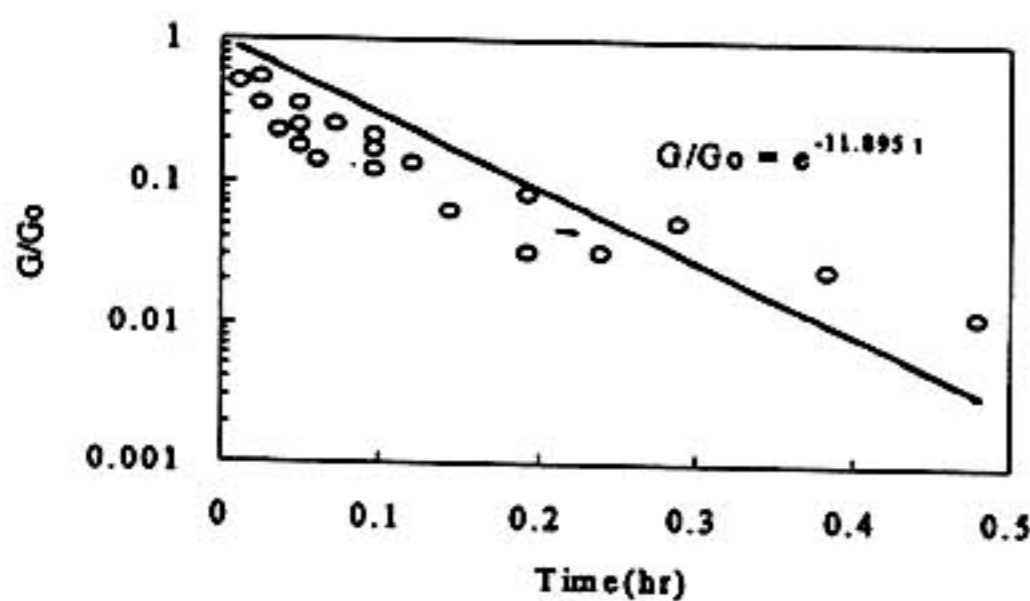


Fig. 9. DO consumption rate with reaction time

우, 식 (5)를 기초로 Ethanol(TOC) 소비량을 추정하였다. 그림에서 얻은 결과를 화학양론값 및 이미 연구된 결과와 비교하여 Table 2에 나타내었다.

본 실험에서 얻은 결과는 질산성질소 1g을 제거하기 위하여는 Ethanol(as TOC) 0.968g이 필요함을 알 수 있었다. 이 값은 화학양론값과 차이를 보이고 있는데, 이는 아질산성질소 농도를 고려하지 않았기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

지하수 중의 질산성질소를 제거하기 위하여 다공성 플라스틱을 여재로 이용한 생물막 여과 공정에서 외부탄소원으로서 Ethanol을 주입하였을 경우 여과속도에 따른 질산성질소의 제거 특성에 관한 연구를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 미생물을 식종하지 않고도 과량의 Ethanol과 10~15mg/L의 질산성질소 농도를

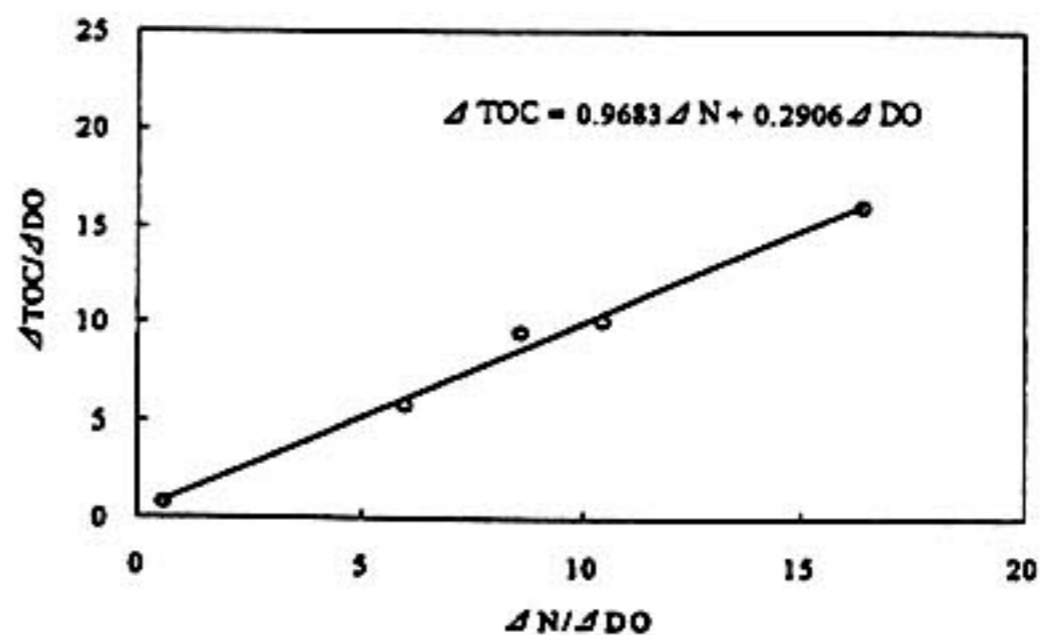


Fig. 10. Ethanol demand for equation (5) (filtration velocity: 100m/day)

Table 2. Ethanol(as TOC) demand for denitrification and deoxidation

	NO ₃ -N(h)	NO ₂ -N	DO(f)
Stoichiometric	0.710	0.429	0.250
McCarty	0.926	0.510	0.326
Suraphong et al.	0.885	-	0.463
藤田	0.903	-	0.572
Equation (5)	0.968	-	0.291

계속하여 생물막 반응조로 주입할 경우, 실험 개시 10일 후에 질산성질소를 90%이상 제거할 수 있는 미생물이 성장함을 알 수 있었다.

(2) 여과속도에 따른 질산성질소의 제거율은 50m/day, 100m/day에서는 거의 100%에 가까운 제거율을 보였으나, 200m/day에서는 56%, 400m/day에서는 27%정도의 제거율을 보였다. 이는 여과속도에 따라 미생물과 반응 시간의 차이에 의해 제거율이 변화함을 확인할 수 있었다.

(3) 탄소원으로 Ethanol을 주입하였을 경우의 탈질반응은 질산성질소 농도에 관하여 1차식으로 나타낼 수 있었고, 탈질속도상수 k 는 $8.0041(\text{hr}^{-1})$ 로 나타났으며, 여층에서 반응시간의 증가에 따라 탈질소량이 증가함을 알 수 있었다.

(4) 탈산소속도상수 γ 는 $11.895(\text{hr}^{-1})$ 로 나타났다.

(5) 탈질소반응 및 탈산소 반응에 필요한 Ethanol양(as TOC)은 질산성질소 1을 제거하기 위하여 0.968이었고, 용존산소 1을 제거하기 위하여는 0.291로 나타났다.

참고문헌

1. 제주도보건환경연구원, 제주도내 상수원의 수질에 관한 연구조사 -지하수-, 보건환경연구원보, 제5권, 141-174, 1994.
2. 細見正明, 窒酸性窒素の除去技術, 水環境學會誌, Vol. 19, No.12, 21-24, 1996.
3. Christensen M. J., Harremoës P., Biological denitrification of sewage. A literature review, Prog. Wat. Tech., 8, 509-555, 1977.
4. 岩井重久, 生物膜法, 産業用水調査會, 232-242, 1980.
5. 藤田賢二, スラボン・ワタナチラ, 金子榮廣, 粒狀濾層による窒酸態窒素の除去-脱窒素反應に及ぼす窒素及びメタノール濃度の影響-, 水道協會雜誌, 661, 2-9, 1989.
6. Kurt M. et al., Biological denitrification of drinking water using autotrophic organisms with hydrogen in a fluidized-bed biofilm reactor, Biotech. Bioeng., 29, 493-501, 1987.
7. Metcalf and Eddy, Design of Nitrification and Denitrification Facilities, EPA Technology Transfer Seminar Publication, 1973.
8. スラボン・ワタナチラ, 藤田賢二, 粒狀層脱窒素處理における濾過速度, pH 及び温度の影響, 水道協會雜誌, 669, 2-8, 1990.