

수처리 제어계측설비의 질소·인 측정 기술

(A Study of Nitrogen and Phosphorus Measuring Technology In Water Treatment Process)

홍석기 <한국토지공사 시설설계처 전기부장>

유기한 <한국토지공사 시설설계처 전기부 대리>

1. 서 론

최근 사회문제로 대두되고 있는 부영양화 및 적조의 제한원소가 무엇인지 정확히 규명되지 않았으나 대체로 질소나 인 등의 영양염류 축적이 가장 큰 원인으로 알려져 있다.

영양염류를 함유한 물은 인체나 생태계에 피해를

주고 있어 세계적으로 음용수 및 방류수의 질소와 인의 농도를 관리하고 있으며 국내에서도 마찬가지로 1996년 1월 1일부터 “오수·분뇨 및 축산폐수의 처리에 관한 법률”에 의해 생물학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD), 부유물질량(SS)과 더불어 총인량(TP)과 총질소량(TN)도 규제하고 있다.

현재 국내의 신설 하·폐수 처리장의 경우 기존의 포기조(Aeration Basin)를 사용하는 표준 활성 슬러지법 대신 산화구(Oxidation Ditch)를 이용한 산화구법이나 고도처리공법(BNR : Biological

Nutrient Removal)을 적용하는 등 질소와 인의 제거 공법이 많이 개발되고 있으나 이들은 응집제를 사용하는 물리화학적 처리공법과 미생물을 이용하는 생물학적 처리공법으로 대별할 수 있다.

물리화학적 공법은 약품 비용과 슬러지 처분 비용

이 매우 높다는 단점을, 생물학적 처리공법은 제거효율이 유입수 성상에 따라 큰 영향을 받기 때문에 운전·유지가 어렵다는 단점을 각각 가지고 있어 적정 처리에 어려움이 있는 것으로 알려져 있다.

이러한 질소와 인을 제거하기 위한 많은 공법의 개발 및 적용에 대한 선결조건이 되는 것은 바로 자동 공정 제어 또는 실시간 수질 감시를 위한 공정상에서 이들 성분에 대한 정확한 측정이다.

따라서, 본 연구에서는 수처리 공정에서의 질소와 인의 측정기술에 대하여 기술 발달 추이 및 광학 기술의 발달과 더불어 현장 적용이 가능해진 다중 흡수 스펙트럼 분석법에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 본 론

2.1 측정방법

질소와 인을 측정하는 방법은 크게 이온전극법(Ion Selective Electrode), 흡광광도법(Colorimetric), 다중 흡수 스펙트럼 분석법(Multiple Absorbance Spectrometric)의 세 가지로 구분되어질 수 있다.

(표 1. 측정방식별 비교)

이온전극법은 이온 반응을 일으키는 전극에 반응을 유발하거나 촉진시킬 수 있는 시약 성분이 포함

표 1. 측정방식별 비교

측정 원리	이온 전극법	흡광광도법	다중 흡수 스펙트럼 분석법
측정 방법	이온 반응을 일으키는 전극에 시약 성분이 포함된 표본(Sample)을 직접 접촉하여 표본내에 포함된 화학적 성분을 검출	광원에서 방사된 단일 파장의 빛이 표본을 통과하며 표본 내의 화학적 성분과 오염물에 의해 빛의 강도가 변화한 정도를 측정하여 원하는 화학성분의 양을 검출	기존의 단일 파장을 사용하는 흡광광도법 방법의 진보된 형태로, UV파장 영역의 다중 UV 파장의 스펙트럼을 분석하여 원하는 화학성분의 양을 검출
장 점	전극과 표본의 직접적인 접촉으로 빠른 분석주기와 비교적 신뢰성 있는 측정이 가능	· 이온 전극을 사용하지 않으므로 전극의 노후 및 교체로 인한 각종 유지보수 부담 감소 · 시약 소비량 감소	· 흡광광도법과 동일한 효과 · 다중 파장을 사용하여 여러 종류의 화학적 성분 동시 측정 가능 · 파장별 수학적·통계적 보상으로 간섭효과 제거 및 신뢰성 있는 측정 가능
단점	전극을 사용함으로써 전극의 세척, 노후 및 교체로 인한 유지보수 소요 발생	하·패수 등과 같은 여러가지 화학 성분을 포함한 복잡한 성상의 샘플 측정시 다른 성분에 의한 간섭 효과 발생	
유지 보수	전극과 시약의 주기적 교체로 운용·유지 비용이 많이 소요	· 광원(light source) 이외의 특이한 교체품이 없음 · 시약의 주기적 교체	· 광원(light source) 이외의 특이한 교체품이 없음 · 2차의 측정시에만 시약 교체
측정 항목	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ (NH ₃), PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ (NH ₃), TN PO ₄ ³⁻ (T-P)

된 샘플을 직접 접촉하여 샘플 내에 포함된 화학적 성분을 검출하는 방법이다. 이 방법은 전극과 샘플의 직접적인 접촉으로 비교적 신뢰성 있는 측정치와 초기 구입 비용이 저렴하다는 장점이 있는 반면, 전극의 노후 및 교체, 시약의 주기적 교체 등으로 인한 운용·유지에 많은 소모가 발생한다는 단점이 있다.

흡광광도법은 광원에서 빛이 샘플을 통과하며 샘플 내의 화학적 성분과 오염물에 의해 빛의 강도가 변화한 정도를 특정 광 필터를 통과한 단일 파장을 이용하여 원하는 화학성분의 양을 측정하는 방법이다.

이 방법은 전극을 사용하지 않으므로 전극에 대한 유지보수 부담은 감소하나 여러 가지 화학 성분을 포함한 샘플 측정시 다른 성분에 의한 간섭 효과가 발생하여 정밀한 측정이 어렵다는 단점이 있다.

다중 흡수 스펙트럼 분석법은 샘플을 통과한 빛의 강도를 측정한다는 점에서는 기존 흡광광도법과 동일하나 단일 파장 대신 UV(Ultraviolet-Visible) 영역

의 다중 파장을 사용한다는 점에서 보다 진보된 형태의 측정 방법이다.

다중 파장을 사용함으로써 복잡한 샘플내의 여러 가지 화학 성분의 동시 측정이 가능하며 파장별 수학적·통계적 기법을 이용한 보상으로 간섭의 효과를 제거하여 신뢰성 있는 측정이 가능하고 유지·보수 소모가 없다는 장점이 있는 반면 장비의 가격이 고가라는 단점이 있다.

이러한 여러 가지 측정방법 중 Photodiode Detector Array 기술과 Pattern 인식 분석 기술의 발달로 최근에 각종 현장에서의 직접(On-Line) 분석이 가능해진 다중 흡수 스펙트럼 분석법에 대하여 자세히 살펴보기로 한다.

2.2 흡수 스펙트럼 분석법

2.2.1 흡광 측정 이론

흡수 분광학의 모든 형태는 에너지의 변화 측정을 기본으로 한다. 분자가 복사 에너지를 흡수했을 때

그것의 에너지는 증가하며 이 에너지의 증가가 분자의 전자, 진동, 회전 에너지에 어떤 변화로써 작용한다. 양자 역학에서는 원자와 분자의 어떤 분리된 에너지 레벨이 가능하며 이 원자 또는 분자의 에너지 상태에 의해 하나 또는 다른 상태에 존재해야만 한다고 한다. 가장 낮은 에너지 레벨은 기초상태 (Ground State)로, 더 높은 에너지 레벨은 활동상태 (Excited State)로 간주된다. (그림 1. 참조)

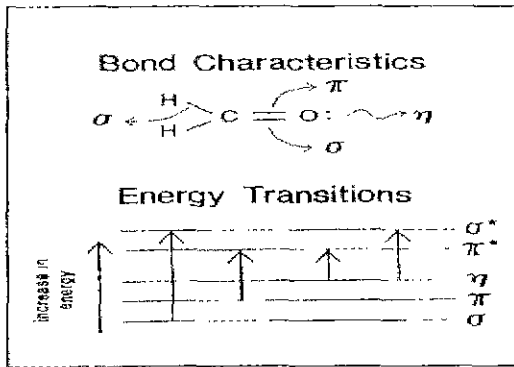


그림 1. 에너지 전이

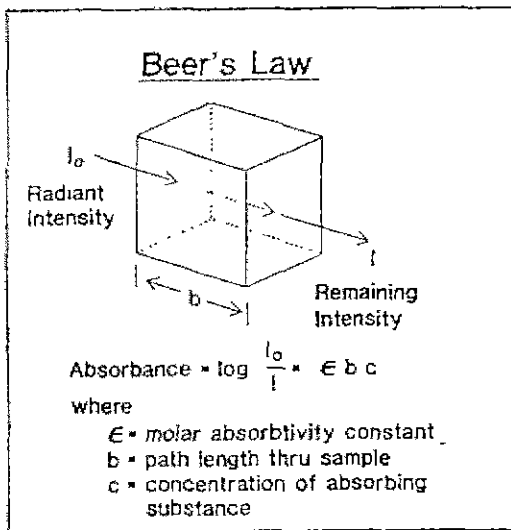


그림 2 Beer의 법칙

정상상태에서 원자와 분자는 기초상태이나 만약 외부로부터 에너지를 받게 되면, 에너지 레벨이 기초 상태에서 제한된 활동상태로 올라간다. 자외선 영역에서 흡수된 에너지에 의해 발생하는 이 전이는 분자의 원자가전자에서 발생한다. 화학적 결합 형태의 전자간의 상호 작용은 원자의 외부 shell을 부분적으로 채우는 원자가 전자와 전자 궤도로 작용한다. 이것이 바로 원자와 분자의 결합 특성과 자외선 흡수 스펙트럼 사이의 연관성이다.

그러므로 원자가전자는 이러한 분자의 화학적 반응성 뿐만 아니라 스펙트럼의 가시영역과 자외선 영역에서 분자의 전자 스펙트럼에도 영향을 받는다.

흡광광도법은 어떤 샘플내에서 빛을 흡수하는 화학성분의 농도와 빛의 흡수 정도는 비례한다는 Beer-Lambert의 법칙을 적용한 것이다.

여기서 ϵ 는 molar 흡광계수라 하여 물질에 따라 다르게 나타난다. b 는 빛이 샘플을 통과한 거리이며, c 는 농도이다. 그러므로 농도와 통과거리에 비례하여 농도가 높을수록 높게 나온다.

그러나 이 법칙을 적용하기 위해서는 샘플내의 다른 화학성분으로의 간섭이 없어서 측정된 빛의 강도는 오직 측정하고자 하는 화학성분의 영향만을 받아야 한다.

2.2.2 직접분석

흔히 화학성분 분석을 위해 일상적으로 수행하는 Photometric 절차의 결과로 하나의 특정 파장을 검출하는 의미로 스펙트럼 분석을 생각한다.

자외선 영역, 가시광선 영역 또는 근적외선 영역에서 단일 파장을 이용한 분석은 여러 가지 형태로 수행되어지지만, 여러 가지 화학성분이나 화합물을 측정하는 흡수 스펙트럼은 일정 파장대역(흡수대역)에서만 가능하다. 이 방법은 흡수 스펙트럼의 분석을 통해 또는 이미 알려진 물질의 스펙트럼과 비교하여 알려지지 않은 물질을 특정화시키는 방법으로 실험실에서 흔히 사용되어진다. 그러나 이러한 계기들은 고정되고 유동성이 없는 샘플만을 분석할 수 있고

광학적인 구성요소들의 민감성 때문에 제한된 환경 조건을 요구한다. 검출과정은 샘플을 통한 빛의 전송 직전과 직후에 적절한 조정을 통해 한 파장에서 다음 파장으로 점차로 수행되어진다. (그림 3)

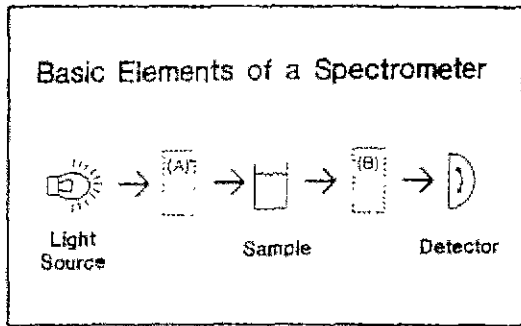


그림 3. Spectrometer의 기본 요소

대부분의 이러한 실험실용 계기들은 Prism, 회절 격자(diffraction grating) 또는 특별히 필터링된 광원 들을 사용하기 때문에 반응이 느리고 온도 변화와 진동에 매우 민감하여 현장 적용에는 적합하지 않다.

자동 공정 제어 또는 실시간 화학성분 분석시 분석은 시간·공간상 연속적으로 이루어져야 한다.

측정하고자 하는 화학성분의 검출은 분석될 용액 에서 직접적으로, 분석계까지 도달된 용액으로 수행 되어야 한다.

이런 의미에서 실험실용 계기들은 직접분석이나 실시간 분석에는 적합하지 않다. (샘플 라인이 너무 길어 분석되는 샘플이 원래 용액의 실제 상태를 바로 반영할 수 없다면 이 분석은 실시간 분석이 아니라 단지 직접분석이다. 하지만 용액의 변화의 폭이 급격하지 않다면 이 두 용어는 구분없이 사용되어진다)

2.2.3 이중 화학성분의 분석

만약, 용액이 하나 이상의 흡광 성분을 포함한다면 검출된 흡수 스펙트럼은 모든 흡광 성분에 대한 영향을 받을 것이다. 각각의 성분에 대한 흡수 스펙트럼의 중복은 그림 4 에 나타난 것처럼 혼합된 스

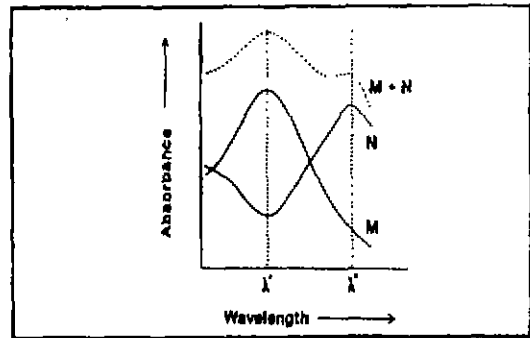


그림 4. 두 가지 성분에 의한 스펙트럼

펙트럼의 형태로 나타난다. 흡수 스펙트럼 분석법이 직접으로 수행되어지기 위해서는 이러한 중복된 스펙트럼 신호를 빠르고 정확하게 검출하고 분석할 수 있는 Hardware와 Software가 요구되어진다. 이것은 또한 분석 시스템이 농도 범위 전역에 걸쳐 각각의 흡수 요소에 대한 스펙트럼의 모양과 위치에 대한 정보를 수용해서 혼합된 효과를 수학적·통계적으로 유도해야 한다는 것을 의미한다.

2.2.4 직접흡수 스펙트럼 분석 장치 및 기법

○ 광학센서부 (Optical Cell)

광원(light source)이 샘플내에 직접적으로 빛을 발사하기 위하여 위치하며 다양한 광학적 구성요소 들이 샘플이 투입되기 이전에 필터링이나 빛을 일직 선으로 하기 위하여 사용된다. 이 Cell은 고정된 통과길이(Path Length)를 가지며 샘플과 접촉하는광학 부 표면의 오염을 제거할 수 있어야 하고, 또한 샘플 의 간헐적이거나 연속적인 흐름이 가능한 구조이어 야 한다. (그림 5.)

○ Photodiode Detector Array

다중 파장의 정보 검출을 위해서는 몇 가지 방법이 가능하다. 만약, 몇몇 파장만을 검출하려 한다면, 각각의 검출을 원하는 파장별로 photodiode detector 를 사용하여 빛을 분리하거나, 원하는 하나의 파장만을 통과시키는 광학 filter를 사용하여 이에 부합된 하나의 photodiode detector를 사용한다.

그러나 많은 파장들을 검출하기를 원한다면, 각각

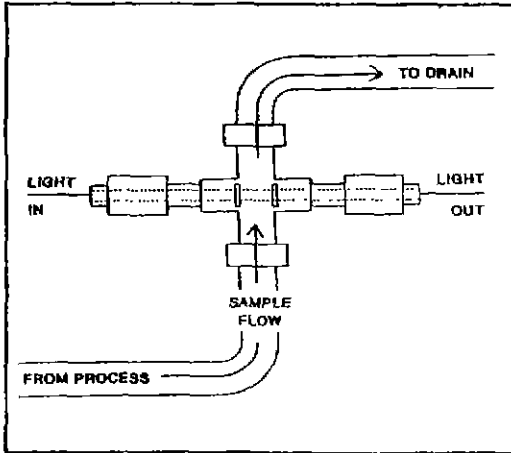


그림 5. 광학센서부

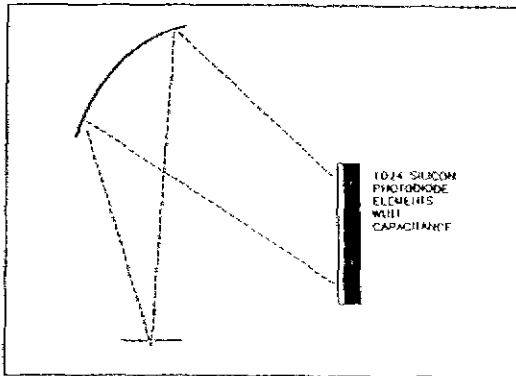


그림 6. Photodiode Detector Array

의 파장으로 빛을 분리하는 광학 grating을 사용하여 detector상에 각각의 파장을 순차적으로 주사하여야 한다. 이 photodiode detector 기술의 발달로 인하여 높은 분해능으로 전체 파장의 범위를 동시에 검출하고, 흐르는 샘플에서 on-line으로 스펙트럼을 읽는 것이 가능하게 되었고, 기계적인 장치가 제거됨으로써 현장에서의 적용이 가능하게 되었다.

그림 6. 에서 처럼 검출을 위해 배열상에 각각의 파장으로 분리하기 위한 고정된 회절 grating이 필요하긴 하지만, 검출부가 1024개의 파장을 검출할 수 있어 특별한 필터없이 넓은 범위의 파장 영역에서 높은 분해능을 가지고 스펙트럼 신호를 검출할 수 있다.

○ Pattern 인식

한 용액에 대한 전체 흡수 스펙트럼은 용액이 포함하고 있는 각각의 화학성분에 대한 빛의 흡수 효과의 복합된 형태이다. 그림 7.은 두가지 흡수 성분에 대하여 흡수형태가 변화하는 한 예이다.

그림에서처럼 구성요소 각각의 농도 변화에 따라 흡수 양상 또한 변화한다.

만약, 구성성분들이 일정한 비율로 농도가 변화하는 흡수 스펙트럼을 가지고 있다면, 이것은 이 용액의 검출된 혼합 흡수 형태를 설명할 수 있는 각각의 흡수 스펙트럼의 혼합과 같다.

이것을 "Pattern 인식"이라고 한다.

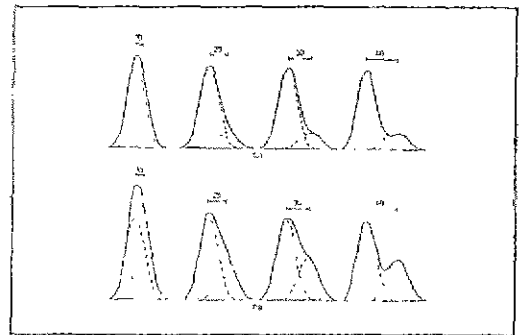


그림 7. 흡수 스펙트럼의 복합 효과

Pattern 인식 알고리즘을 완성하기 위하여서는 측정에 필요한 빛의 강도를 setting 하기 위하여 다중변화 특징(multivariate characterization)의 요소가 필요하다. 다중변화 특징이란 간단히 이야기하여 일반적으로 높고 낮은 standard 샘플을 가지고 단일 파장에 대해 행해지는 교정절차의 발전된 형태이다. 측정하고자 하는 용액이 단일 성분만을 포함한다면 "Beer의 법칙"을 따르기 때문에 파장수나 다중변화 특징은 중요하지 않지만, 일반적으로 여러 가지 성분을 포함한 복잡한 샘플에 적용을 위해서는 측정하고자 하는 화합물의 계산된 농도와 실제 농도와의 상관관계를 개선하기 위하여 많은 수의 적절한 파장과 다중변화 특징이 고려되어야 한다. (표 2 참조)

표 2. 파장수에 따른 계산된 농도와 실제 농도간의 상관관계 (Nitrate)

파장수	Simple Solution (Deionized Water)	Complex Solution (Wastewater)
1	0.99	-
2	0.99	0.82
3	0.99	0.88
5	0.99	0.92
10	0.99	0.96
20	0.99	0.98
30	0.99	0.99
40	0.99	0.99
50	0.99	0.99

○ Chemometrics

Chemometrics 기술은 분석화학의 한 분야로써 화학실험에서 얻은 자료로부터 통계학적·수학적 모형을 통하여 중요한 화학적 정보를 추출하는 계측 소프트웨어 기술로서 현재 농축산물의 품질평가, 식품 가공산업, 재료산업, 정유산업, 생명과학, 의학, 제약 분야 등 화학적 물질 분석이 필요한 전 분야에 걸쳐 응용되는 기술이다. 분광법 및 스펙트럼 분석법의 최대 약점인 검출된 스펙트럼에 대한 분석이 어렵다(특히, 물성이 복잡하거나 측정하고자 하는 물질 이외의 불순물이 들어있는 경우는 더욱 어려워짐)는 단점을 해결하기 위하여 예측력이 우수한 model과 알고리즘 개발이 계속적으로 수행되어지고 있다. 특정 modeling 기법이나 알고리즘 자체가 하나의 특허 기술이므로 자세한 언급은 할 수 없지만 다중 흡수 스펙트럼 분석법에 사용되는 방법은 개략적으로 다음과 같다.

전처리 과정에서는 First Derivative, Second Derivative, Fourier Transform, Walsh Transform, Z-transform, Karhunen-Loeve 등의 방법이 있으며(그림 8), Pattern 인식 과정에서는 Regression 분석, Discriminant 분석, Lattice K-Nearest Neighbor 분석, Rotated Principal Components 분석, Inductive Learning 분석, Neural Network 분석, Genetic

Algorithm 분석 등이 사용되어진다.

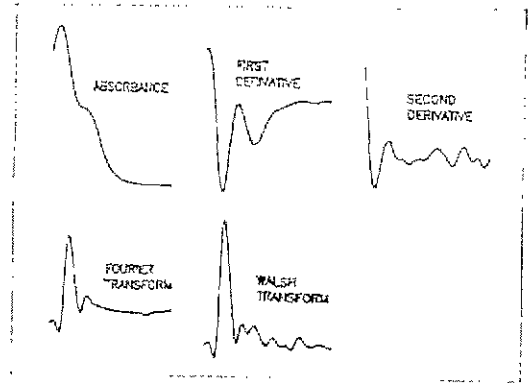


그림 8. 전처리과정의 Chemometrics

2.2.5 분석절차

화학성분 분석을 위해 직접 흡수 스펙트럼 분석은 다음 세 가지 단계를 거친다.

“Quantification Step”은 용액과 용액내의 알려지지 않은 성분에서 다중변화 특징으로 검출된 스펙트럼을 수학적·통계적 보상 절차를 사용하여 수치로 변환하는 과정이다.

“Preprocessing Step”은 계기의 noise에 대한 영향을 줄이고 더욱 효과적인 분석을 위하여 흡수 스펙트럼 정보를 일정 형태로 변환한다.

“Analysis Step”은 각각의 구성성분을 규명하기 위하여 Pattern 인식 기법이 사용되고, 이것이 샘플 내의 화학성분에 대한 농도로 계산되어진다.

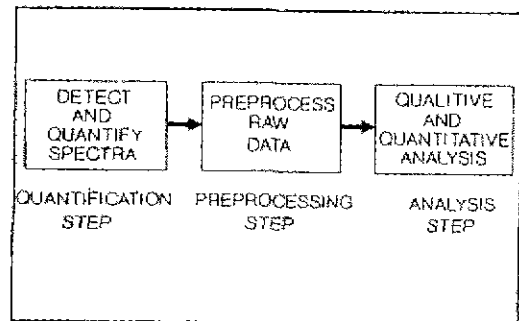


그림 9. 스펙트럼 분석 절차

2.2.6 1차 분석과 2차 분석

영양염류와 중금속, 유기물, 방향성 화합물들을 포

합한 수많은 화학성분들이 UV 영역에서 자연적인 흡수 스펙트럼 특징을 가지고 있지만 그렇지 않은 화학성분들도 많이 있다. 흡수 스펙트럼 분석법을 이용하여 자연적인 흡수 스펙트럼 특징을 가진 화학성분을 직접 검출하는 과정을 1차(Primary) 분석이라고 하고, 그렇지 않은 화합물에 대하여 특정 시약을 첨가하여 자연적인 흡수 스펙트럼 특징을 유발하여 검출하는 경우를 2차(Secondary) 분석이라고 한다.

3. 결 론

위에서 살펴본 바와 같이 기존의 이온전극법과 흡광도법에 비하여 다중 흡수 스펙트럼 분석법은 하·폐수 등과 같은 여러 가지 화학성분을 포함한 복잡한 성상의 샘플 측정시 다중 파장을 사용함으로써 여러 가지 화학성분의 동시 측정이 가능하며, 새로운 Chemometric Modeling 기법의 도입으로 파장별 수학적·통계적 보상으로 측정을 원하지 않는 성분과 이물질에 의한 간섭 효과를 제거하여 보다 신뢰성 있는 측정이 가능하다.

또한, 대부분의 수질 감시 공정에서 NO_2 , NO_3 , NH_4 , TP, TN 등 여러 가지 화학성분의 측정이 요구되어지므로 하나의 장비로 여러 가지 화학성분을 신뢰성 있게 동시에 측정한다는 것은 경제적으로 매우 유리하다.

현대사회에서 Nano technology, Genome technology, Optics technology 등의 첨단과학 분야에서 기술 발전은 급속도로 성장하고 있으며, 이러한 기술의 발달로 복잡한 화학성분들을 포함하는 샘플에 대한 on-line 분석방법들도 계속 변화하고 있다.

이 다중 흡수 스펙트럼 분석도 Photodiode Detector 기술과 Pattern 인식 기법의 발달, 최적화된 Chemometric Modeling의 개발과 더불어 발전되어질 것이다.

환경에 대한 중요성이 높아지며 수처리 공정간의 질소와 인의 처리에 관한 관심이 증가되고 이것의 처리를 위한 새로운 공법 개발이 계속적으로 이루어

지고 있는 국내 실정을 감안할 때, 발전적인 새로운 기술에 대한 올바른 이해와 적용이 요구되어진다.

참 고 문 헌

- [1] Schulman, Stephen G., Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy : Physicochemical Principles and Pergamon Press, 1977
- [2] Schlager, Kenneth J., Fiber Fluorometry (Spectrometry) for On-Line Chemical Analysis of Nutrient Solutions Final Report, NASA Contract NA10-11656, July 27, 1990
- [3] Thompson, Clifford C., Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy : Willard Grant Press, Boston MA, 1974
- [4] 김성환·손의경·김형석, "생물전해 반응조를 이용한 질소의 인의 동시 제거" 대한환경공학회지, 1998
- [5] Rao, C.N.R., Ultraviolet and Visible Spectro Chemical Applications : Plenum Press, 1967
- [6] 포항공대 확률통계분석 연구실, "Chemometrics 연구자료"
- [7] Dissolved Oxygen Control In Denitrification Biological Reactors, Water Engineering and Management magazine, 1992
- [8] Scott J. Ka hle & Bernard J. Beemster, The use of Multiple Wavelength Ultraviolet-Visible Absorbance Spectrometry for On-Line Analysis of Wastewater Process Sample
- [9] 조정섭·지혜성, "분뇨처리시설의 질소·인제거 공정" 대한환경공학회지, 1998

◇ 著 者 紹 介 ◇



홍 석 기(洪錫基)

1956년 11월 3일생 현재 한국토지공사 시설설계처 전기부장 근무, 기술 표준원 기술평가위원, (사)한국조명전기설비학회 평의원.



유 기 한(柳基漢)

1964년 12월 2일생, 현재 한국토지공사 시설설계처 전기부 대리 근무.