

분해탈기법에 의한 염색폐수 중의 고농도 질소 제거에 관한 연구 Removal of High Strength Nitrogen in Dyeing Wastewater by Decomposition-Air Stripping Process

조병락*
Byeung-Rak Cho*

<Abstract>

Total nitrogen is a major pollutant which mostly causes eutrophication and red tide. Wastewater effluent from printing of cotton-viscose rayon containing high concentrations of total nitrogen can not be effectively treated with a typical biological treatment process. This paper provides a new treatment process and experimental results for the removal of high strength nitrogen from dyeing wastewater. The optimum conditions of air stripping for the removal of total nitrogen include around pH 12, temperature 60°C with 60 minutes of stripping time. In case of a filtration-air stripping process, an initial level (500mg/ℓ) of total nitrogen was significantly reduced to below 60mg/ℓ. Deconite was synthesised for further decomposition of organic nitrogen. Thus, a filtration-decomposition-air stripping process was possibly achieved, by which a high level (900mg/ℓ) of total nitrogen was effectively removed to below 60mg/ℓ. Finally, a continuous new process for the removal of total nitrogen is proposed and confirmed, based on batch experimental results, and its process validity is further discussed throughout.

key words : total nitrogen, new treatment process, filtration-air stripping, filtration-decomposition-air stripping

1. 서 론

면, 레이온 제품을 생산하는 날염공장 폐수에서 배출되는 T-N은 염색공정에서 사용하는 보습제로부터의 암모니아성 질소, 염료로부터의 유기성 질소 및 이들의 반응에 의한 아질산성 질소와 질소가 혼합된 양상을 띠고 그 농도 또한 400~1,300mg/ℓ의 고농도로 포함되어 있으나 아직까지 경제적이고 효율적인 처리 공법이

거의 개발되고 있지 않아 관련 업계에서는 이들 폐수 중의 질소 제거에 큰 어려움을 겪고 있다.

특히 날염폐수의 특성을 살펴보면 C/N 비가 너무 낮아 물리·화학적 처리공법의 도움없이 생물학적 처리만으로는 만족할만한 결과를 얻기가 대단히 어렵다.

또한 생활하수 및 산업폐수의 부하량 증가는 하천, 호소 등의 수질을 악화시켜 수자원으로서

* 정회원, 영남이공대학 환경공학계열 교수, 工博
E-mail : brcho@ync.ac.kr

* Prof, Div. of Environmental Engineering, Yeungnam
College of Science & Technology
(이 논문은 2001학년도 영남이공대학 연구조성비 지원에 의한 것임)

의 이용에 어려움이 많으며^{1~2)} 그 중에서도 질소의 다량 유입으로 인한 부영양화가 크게 문제되고 있다³⁾.

이에 따라 정부에서는 양질의 수자원 확보 차원에서 선도기술개발사업 (G7 project) 등으로 질소 제거에 관한 기술개발을 추진하고 있으나 폐수량이 적고 농도가 높은 면 및 레이온 계통의 염색폐수 처리에는 아직 특별한 대책을 세우지 못하고 있는 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 면 및 레이온 제품을 생산하는 날염공장의 폐수 중 고농도의 질소를 제거하기 위하여 air stripping^{4~7)}, 화학분해법 등을^{8~12)} 조사하고 새로운 수처리 공법으로 분해탈기법을 제안하므로써 질소 배출 문제에 대한 보다 경제적이고 효율적인 처리 방안을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료수와 실험장치

본 실험에 사용한 시료수는 날염공정으로 면 및 레이온 제품을 주로 생산하는 D물산 주식회사의 폐수처리장 2차 유출수를 사용하였으며 평균 수질은 Table 1과 같다.

Table 1. Water Quality of Sample (Mean Values)

Items	Concentration	Standard
Temp(°C)	20	40
pH	7.8	5.8~8.6
BOD (mg/ℓ)	84	120
COD (mg/ℓ)	102	130
SS (mg/ℓ)	90	120
n-Hexane (mg/ℓ)	1.5	5
ABS (mg/ℓ)	3.6	5
T-N (mg/ℓ)	850	60
T-P (mg/ℓ)	3.2	8
TCE (mg/ℓ)	0.00	0.3
PCE (mg/ℓ)	0.00	0.1
Color(mgpt/ℓ)	280	400

Table 1을 보면 대부분의 수질 분석 항목들은 배출허용기준을 만족하고 있으나 T-N의 경

우는 기준을 6~22배나 초과하고 있어 이에 대한 대책이 시급함을 알 수 있다.

연속실험장치에서 화학분해조와 탈기장치는 무색 투명한 아크릴칼럼으로 제작하였으며 화학분해조는 교반기를 부착하였고, 탈기장치는 2중 원통형으로 하여 외통은 온도조절용으로, 내통은 탈기탑으로서 raschig ring을 채워 기-액 접촉이 극대화되게 하였다.

2.2 실험 및 분석 방법

실험은 회분식 실험과 연속식 실험으로 나누어 진행하였다. 즉 고농도의 T-N을 보다 효율적으로 제거하기 위하여 급속모래여과, air stripping, 화학분해 등의 각 단위공정을 회분식으로 실험하여 최적조건을 조사하였으며, 탈기시 공기 주입량은 필자³⁾ 등의 연구결과를 토대로 하여 시료수 1ℓ에 대하여 5ℓ/min로 하였다.

또 연속실험은 시료수를 원수탱크에 저장하고 천세 Feeder AX 정량펌프 (Model명 : AX1-12-PFC-K)를 사용하여 60ml/min의 유속으로 급속모래여과탑에 이송하였다. 여과된 시료수는 pH 조정조에서 NaOH 용액으로 pH를 조절하고 탈기 혹은 화학분해 - 탈기공정을 거쳤다.

화학분해는 반응조에서 분해제와 반응시켰으며 탈기는 시료수를 하향류 흐름으로 상부에서 분사시키고 하부에서는 Blower를 통하여 공기를 주입시키면서 폭기하였다.

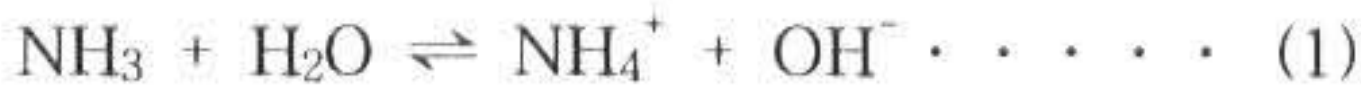
수질분석은 날염공장 폐수에서 중요하게 취급하는 항목들인 온도, pH, BOD, COD, SS, n-Hexane, ABS, T-N, T-P, TCE, PCE 및 색도 등을 측정하였으며 분석방법은 수질오염공정시험법과¹³⁾ 표준법을¹⁴⁾ 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공기탈기법에 의한 질소 제거

폐수로 부터 암모니아를 완전히 탈기시키기 위하여는 폐수 속에 존재하는 NH_4^+-N 와 NH_3-N 의 분포상태를 알아야 하며 이는 용액의 pH와 밀접한 관계가 있다.

즉, NH_3-N 는 NH_4^+-N 와 식 (1)과 같이 평형상태를 이루고 있다.



식 (1)을 보면 용액의 pH가 증가하면 평형은 왼쪽으로 이동하게 됨을 알 수 있고 이 경우 암모니아 분자의 분포는 pH 함수로써 식 (2)로 부터 구할 수 있다.

$$\text{NH}_3(\%) = \frac{100}{1 + 1.75 \times 10^9 [\text{H}^+]} \dots (2)$$

그러므로 용액의 pH를 증가시키면 NH₃ 분자 백분율은 증가하게 되고 이론적으로는 25°C, pH 10.8 이면 97.8%가 NH₃ 기체분자로 존재한다.

D물산 날염폐수의 방류수 T-N에서 그 조성을 분석해 본 결과 시료수의 T-N이 860mg/ℓ 일 경우 NH₃-N는 739.6mg/ℓ, NO₃-N는 0 mg/ℓ 그리고 org-N는 120.4mg/ℓ이었으므로 NH₃-N가 T-N의 86%로 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다.

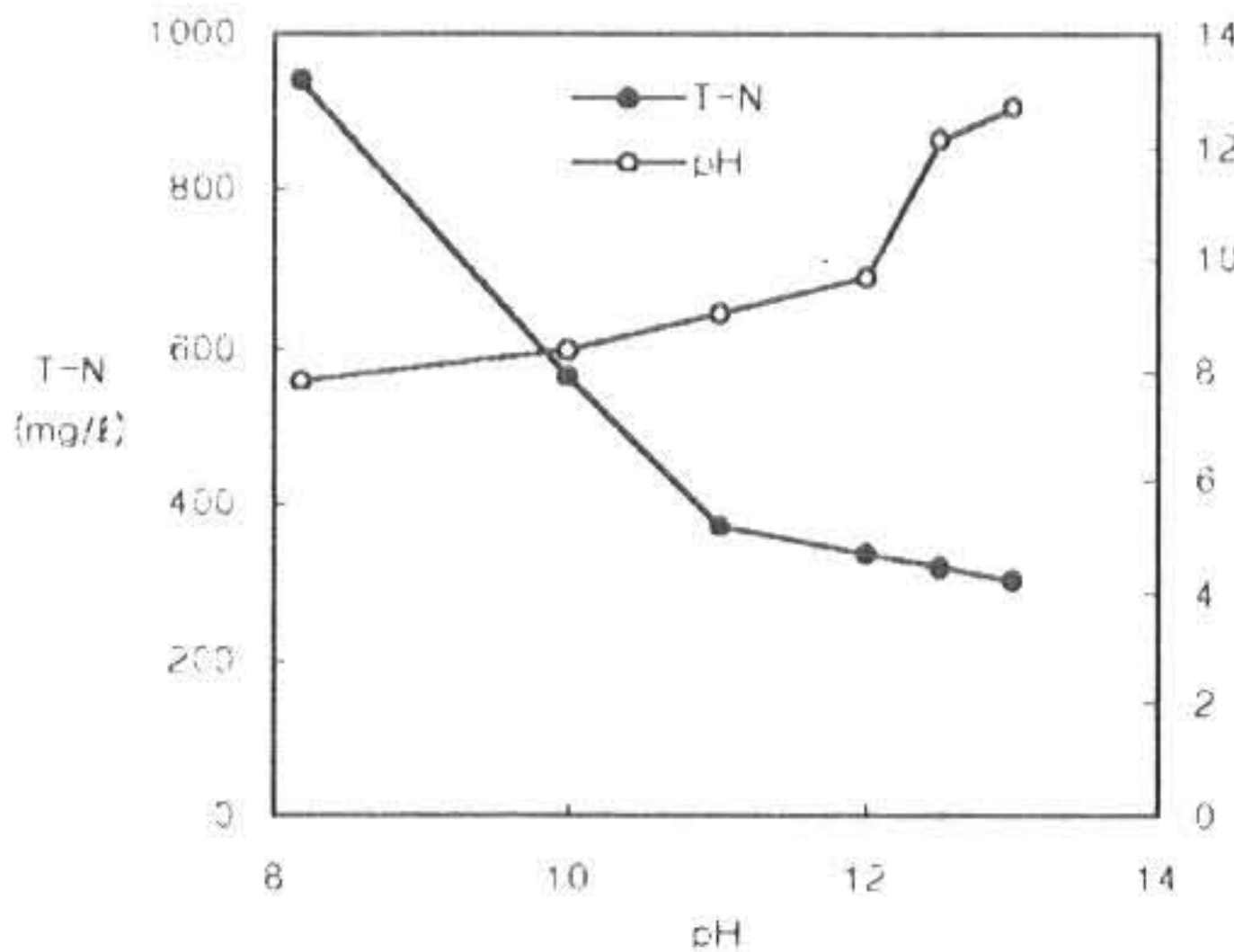


Fig. 1 Residual Concentration of T-N and pH at Various pH

시료수를 여과하고 수온 19°C, 탈기시간 60분으로 하여 pH를 8.2에서 10, 11, 12, 12.5, 및 13으로 변화시켰을 경우 처리수의 T-N 농도 및 pH값의 변동을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다.

T-N 농도 940.7mg/ℓ 인 시료수는 pH가 11로 증가함에 따라 잔류농도가 373.5mg/ℓ로 크게 감소하고 있으며 pH값이 11에서 12, 12.5 및 13으로 증가할 때 336mg/ℓ 320.8mg/ℓ, 303.8mg/ℓ로

그 잔류농도는 완만한 감소효과를 보이고 있다.

한편 처리수의 pH는 시료수 pH 11에서는 9.0로, 12에서는 9.7로 크게 감소하고 있으나 12.5와 13에서는 감소폭이 크게 줄어든 12.1와 12.7로 나타나고 있는데 이는 시료수 중의 암모니아성 질소가 pH 12 이전의 영역에서 거의 다 제거되기 때문으로 보이며 따라서 T-N 제거를 위한 탈기공정의 pH는 12 정도가 적당하다고 사료된다.

또 여과공정을 거친 시료수를 pH 12, 수온 19°C로 조절하고, 탈기시간을 15분에서 30분, 45분, 60분, 80분 및 100분으로 증가시켰을 경우 탈기처리수의 T-N 농도를 조사해 보았다.

Fig. 2에서 보면 시료수의 T-N 농도가 850.6mg/ℓ 일때 탈기시간 30분에서 450.8mg/ℓ, 45분에서 280.5mg/ℓ으로 크게 감소되고 있으며 탈기시간이 60분에서 100분으로 증가할 경우는 그 제거 효과가 완만함을 보이고 있다.

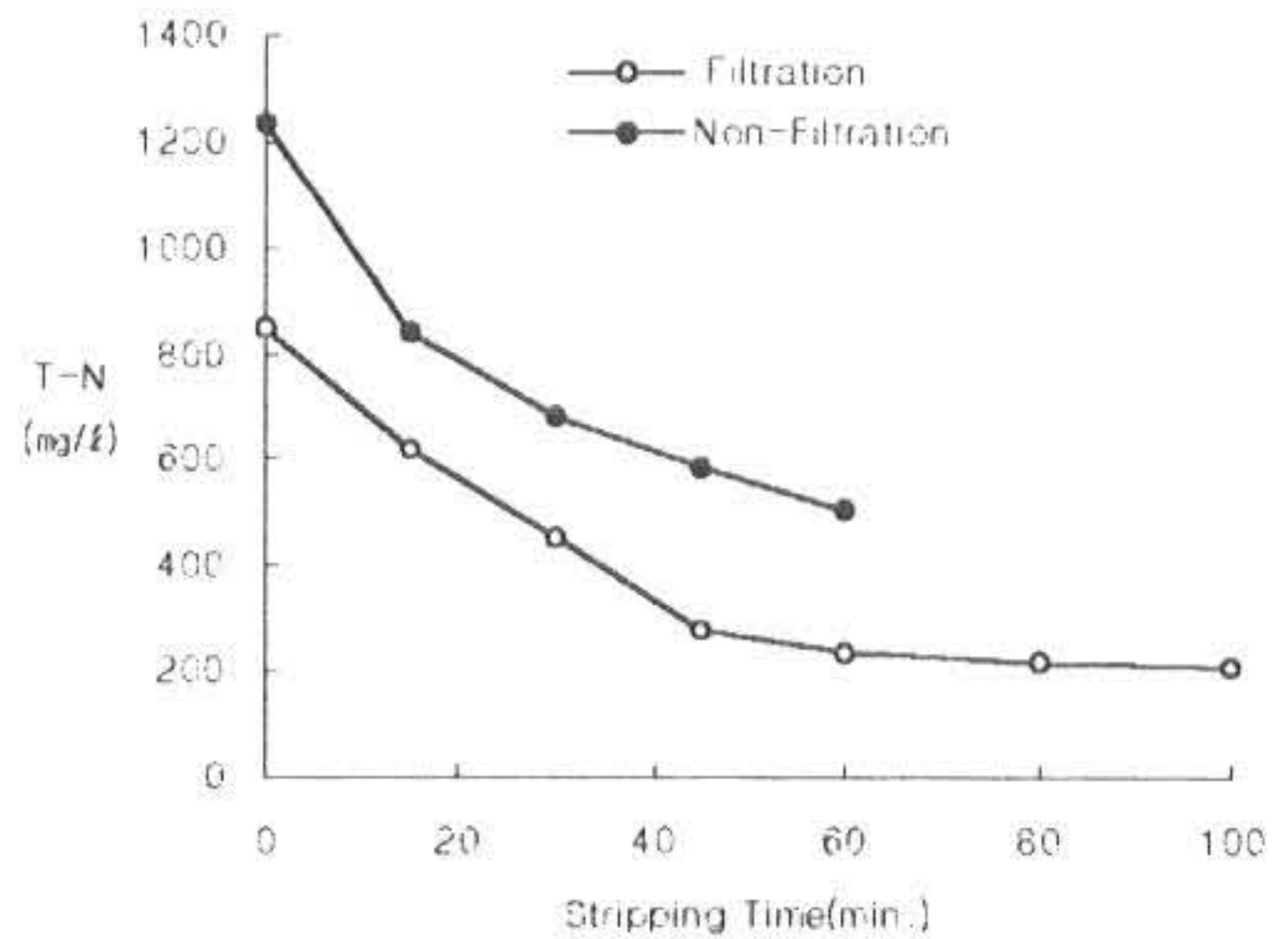


Fig. 2. Residual Concentration of T-N at Various Stripping Time

한편 T-N 값이 1,238mg/ℓ 인 고농도의 시료수를 여과하지 않고 수온 14°C, pH 12.3으로 하여 탈기시간을 15분, 30분, 45분 및 60분으로 증가시키면서 T-N의 제거효과를 조사한 결과를 보면 탈기시간 30분에서는 678.2mg/ℓ, 45분에서는 585.9mg/ℓ, 60분에서는 504.3mg/ℓ으로 그 값이 크게 낮아졌고 이 경우 탈기 처리수의 조성을 분석해 본 결과 60분 정도의 탈기시간에서 NH₃-N의 대부분이 제거됨을 알 수 있었다. 이 결과들로 보아 D물산 날염폐수중의

T-N을 제거하기 위한 탈기시간은 탈기 효율과 반응기의 크기를 고려하여 60분 정도가 적당한 것으로 생각된다.

Fig. 3 은 T-N 농도 385.3mg/l의 미여과 시료수와 936.1mg/l의 여과 시료수를 수온 20℃에서 pH 12, 탈기시간 60분으로 하고 온도를 30, 40, 50 및 60℃으로 증가하였을 때의 T-N 제거효과를 조사한 것이다. 두 시료수 모두 시료수의 온도가 20℃에서 40℃로 증가할 경우 제거효율은 농도는 크게 증가하고 있으며 온도가 60℃에서 80℃로 증가하면 그 증가폭은 다소 줄어들지만 계속적으로 제거효율은 증가하는 경향을 보이고 있다.

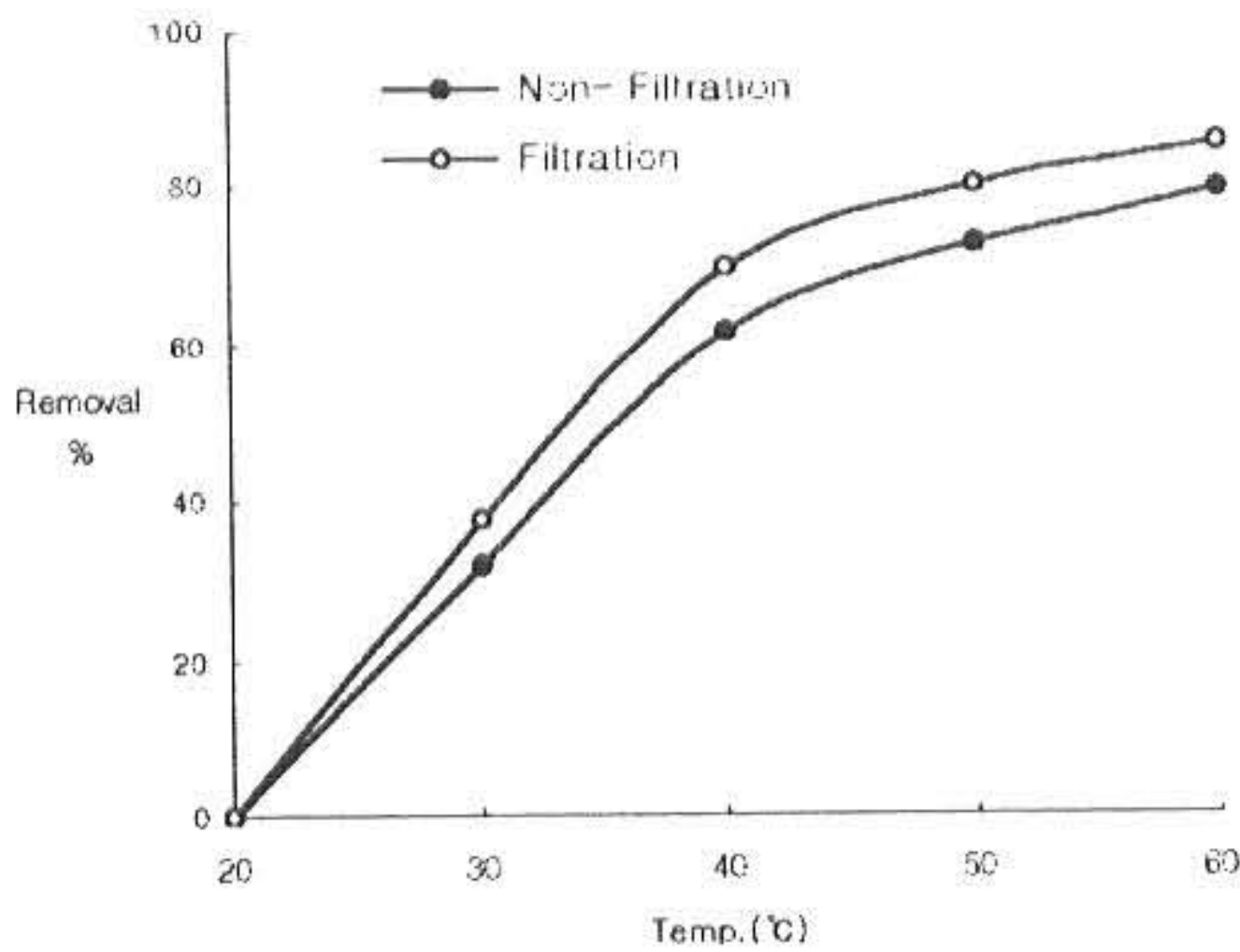


Fig. 3. Residual Concentration of T-N at Various Temperature

또 Fig. 3에서 보면 T-N 제거에 대한 온도의 영향은 매우 민감하여 온도를 더욱 증가시키면 탈기효과는 계속 증가함을 알 수 있다. 그러나 온도 상승에 필요한 에너지 비용과 배출허용기준 40℃ 이하를 만족하기 위해서는 탈기공정의 적합한 온도는 60℃ 정도라고 판단된다.

D물산 폐수처리장은 응집 - 활성 슬러지공법으로 처리하고 있으며 최종 침전조에서 유출되는 floc이 다소 있어 SS와 T-N값을 상승시키는 요인이 되고 있으므로 여과공정의 도입이 필요함을 알았다.

Fig. 4는 급속모래여과 공정을 pH 조절 - 탈기공정의 앞 과 뒤 혹은 중간에 도입하였을 때의 T-N 제거효과를 조사하여 나타낸 것이다. T-N 농도 496.8mg/l인 시료수 A를 B공정(시료수 → pH 조절 → 여과 → 탈기)으로

처리하면 잔류 T-N 농도는 52mg/l, C공정(시료수 → 여과 → pH 조절 → 탈기)으로 처리하면 21.7mg/l, 그리고 D공정(시료수 → pH 조절 → 탈기 → 여과)으로 처리하면 37.4mg/l으로 나타나 시료수를 먼저 여과하고 pH 조절 후 탈기시키는 것이 가장 효과적임을 알 수 있다.

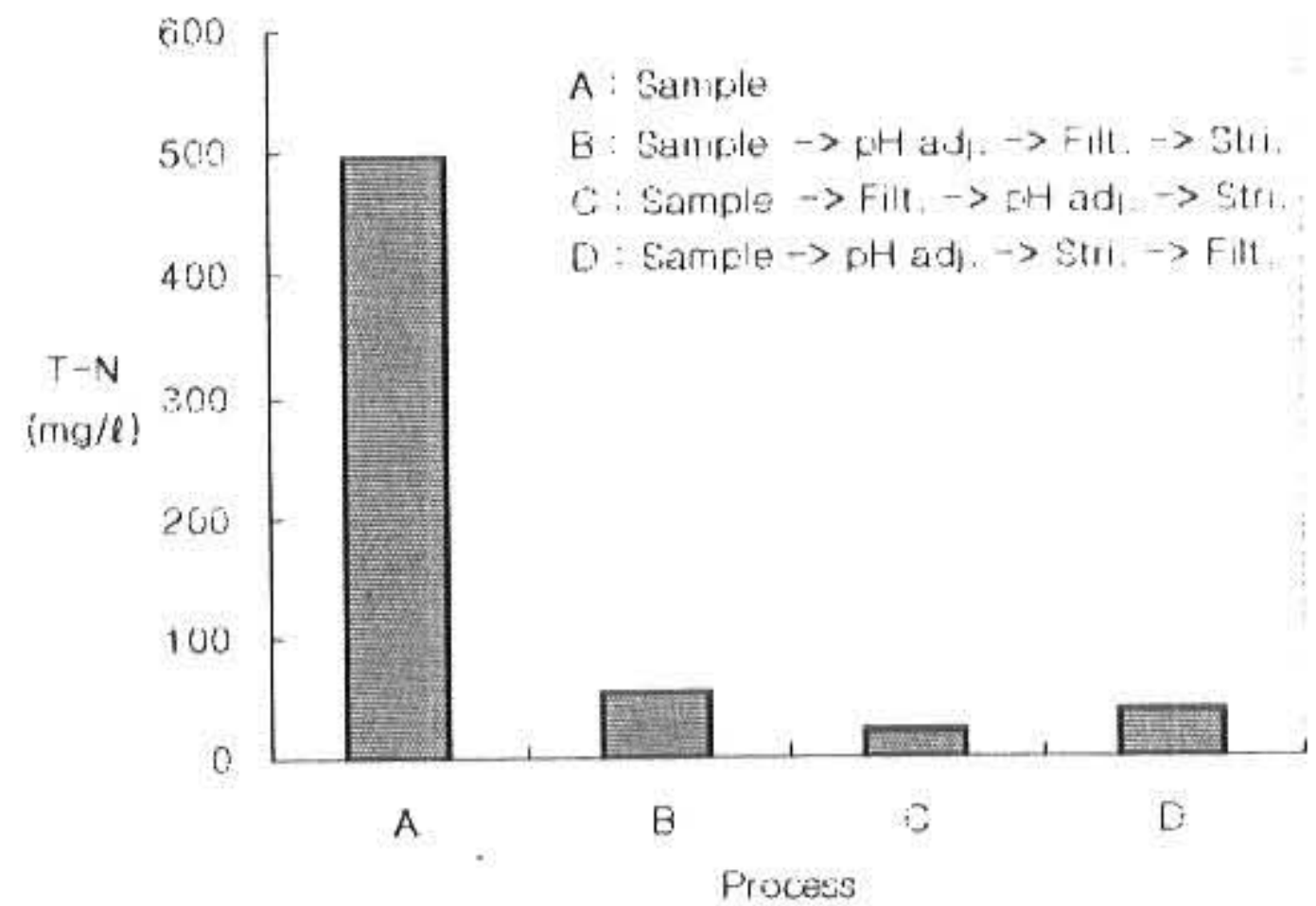


Fig. 4. Residual Concentration of T-N at Various Process

3.2 화학분해법에 의한 질소 제거

3.1에서 시료수의 T-N 농도가 500mg/l 보다 높을 경우는 단순히 탈기공정만으로 배출허용기준인 60mg/l 이하로 제거하기가 어려우며 또 T-N 조성 분석에서 org-N가 14%나 차지하고 있으므로 시료수의 농도가 높아질수록 org-N을 탈기공정 이전에 분해시킨 후 처리하는 것이 바람직함을 알았다. 따라서 이들 org-N을 분해시킬 수 있는 화학분해제를 조사하고 복합 조성물을 조제한 후 org-N을 분해시키고 탈기공정으로 T-N을 제거하는 방안을 모색하였다.

복합 조성물은 org-N에 대한 반응성, 분해제 단가, 분해 후의 후처리 문제 등을 고려하여 금속염을 산 혹은 알카리로 처리하고 합성하였으며 예비시험으로 분해효과가 우수한 2종을 택하고 일명 Deconite 100, Deconite 200으로 명명하였다.

시료수에 Deconite 100과 Deconite 200을 각각 5g/l씩 넣고 30분간 분해시킨 다음 탈기공정을 거친 경우와 단순히 탈기공정만 거친 경우의 T-N 제거 효과를 나타낸 결과는 Fig. 5와 같다.

T-N 농도가 950.4mg/l 인 시료수를 3.1의 최적조건으로 탈기하였을 때 잔류농도는 210.2mg/l 이었으며 Deconite 100으로 분해시키고 탈기한 것은 그 잔류농도가 103.5mg/l, Deconite 200으로 분해시키고 탈기한 것은 97.8mg/l 으로 감소하였다. 그러나 이 T-N 농도 역시 배출허용기준을 만족하기에는 너무 높아 어려움이 있음을 알 수 있다.

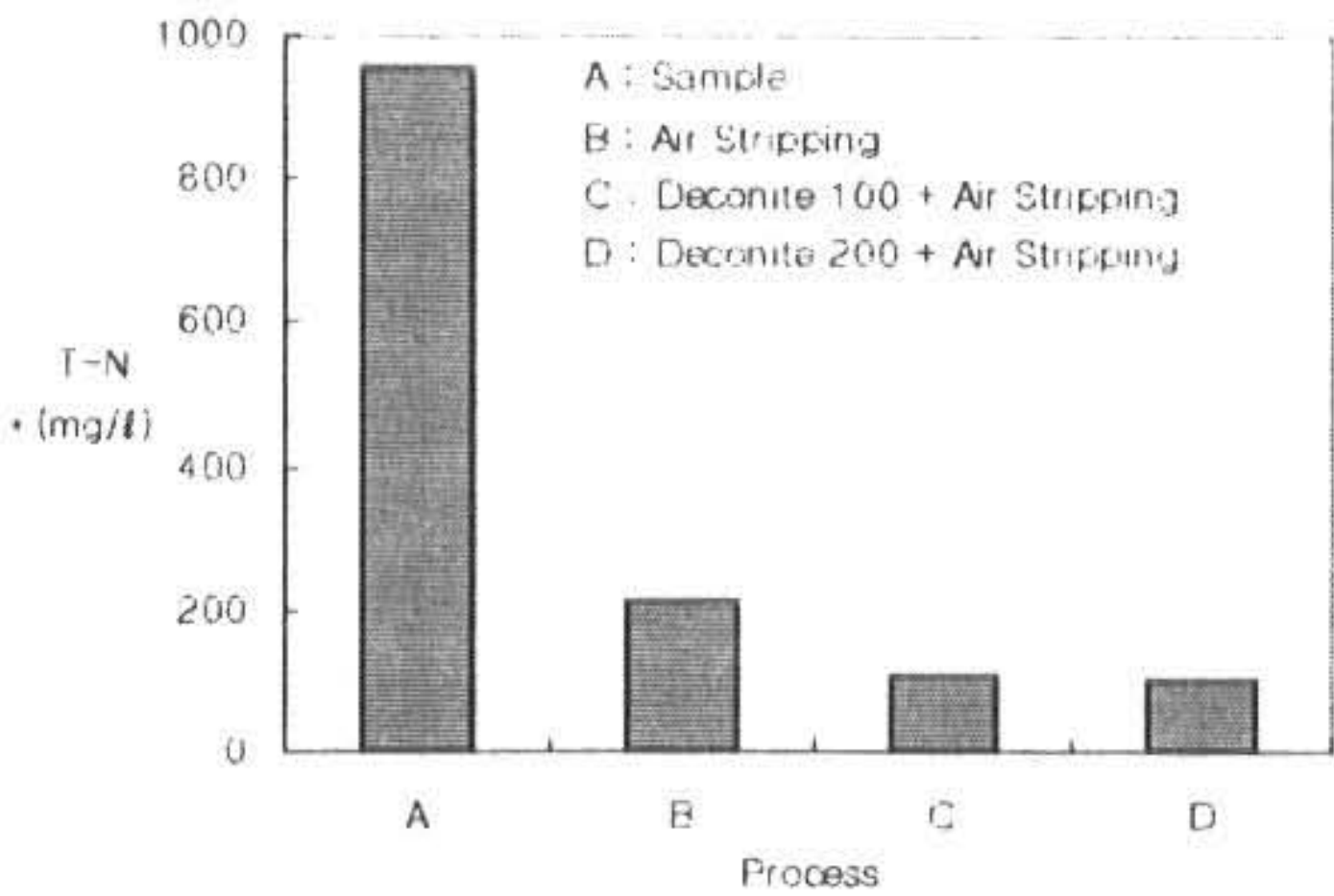


Fig. 5. Residual Concentration of T-N at Various Process

Fig. 6 은 910.5mg/l 의 T-N 농도를 탈기공정으로 196.1mg/l 까지 감소시킨 경우와 앞의 Deconite 100과 Deconite 200을 1 : 1로 혼합하여 10 g/l 넣고 30분간 분해시키고 탈기공정을 거친 경우의 잔류 T-N 농도를 비교하여 나타낸 것으로 최종 처리수의 T-N 농도는 56.5 mg/l 으로 만족할 만한 결과를 얻었다.

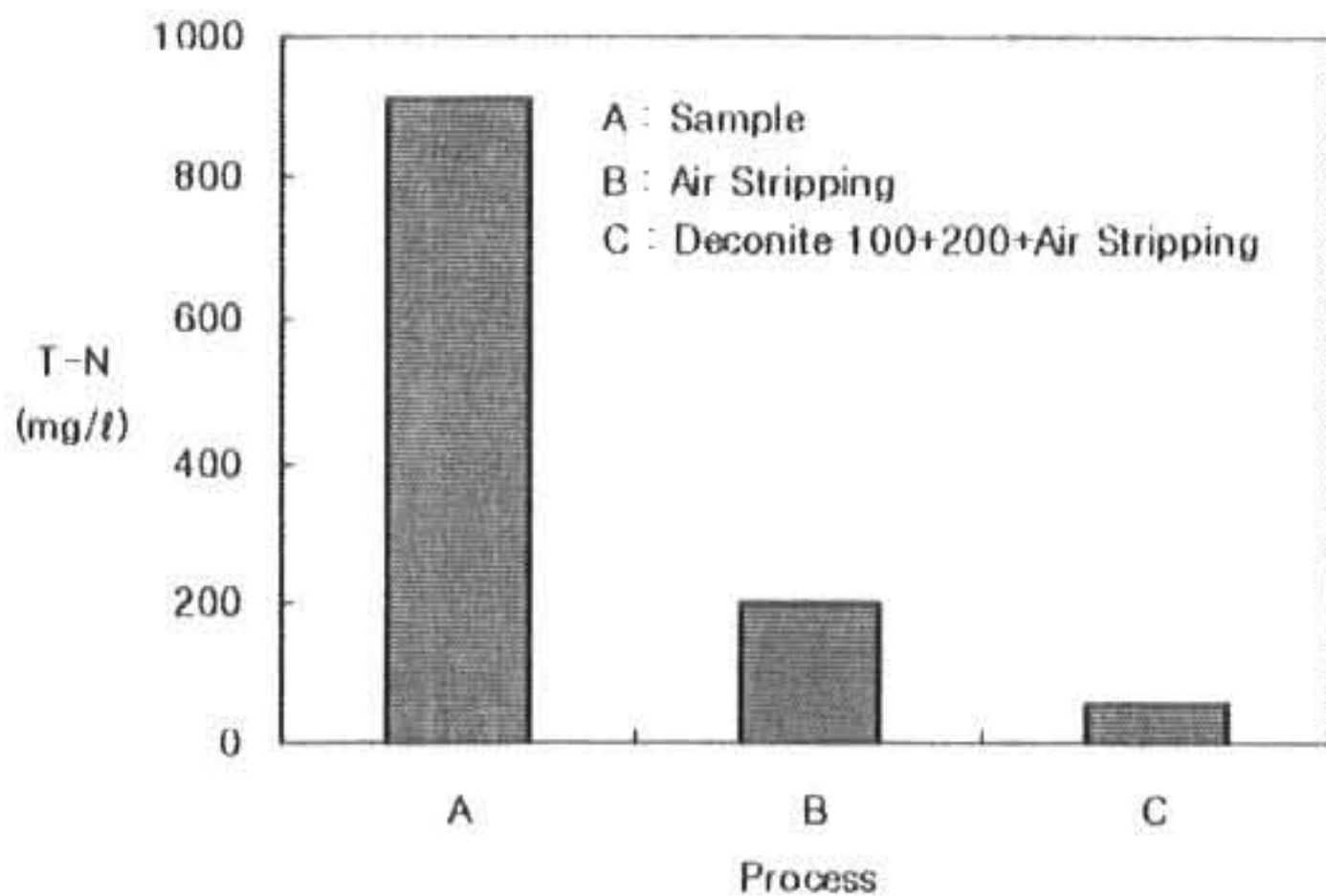


Fig. 6. Residual Concentration of T-N at Various Process

3.3 연속 분해탈기법에 의한 질소 제거

앞의 3.1, 3.2로 부터 T-N은 그 농도에 따라서 배출허용기준 이하로 제거하기 위한 처리공정이 다름을 알 수 있으며 이들 회분식 실험을 토대로 유입수의 수질에 따라 처리공정의 가변성을 고려할 수 있는 즉 500mg/l 이하의 T-N은 여과 - 탈기공정으로, 500~900mg/l 정도의 T-N은 여과 - 분해 - 탈기공정으로 처리하는 연속 T-N 제거 공정을 Fig. 7 에 제안하였다.

이 Fig. 7의 실험장치를 이용하여 2.2의 실험 방법으로 시료수 중의 T-N을 연속공정으로 제거해 보았다.

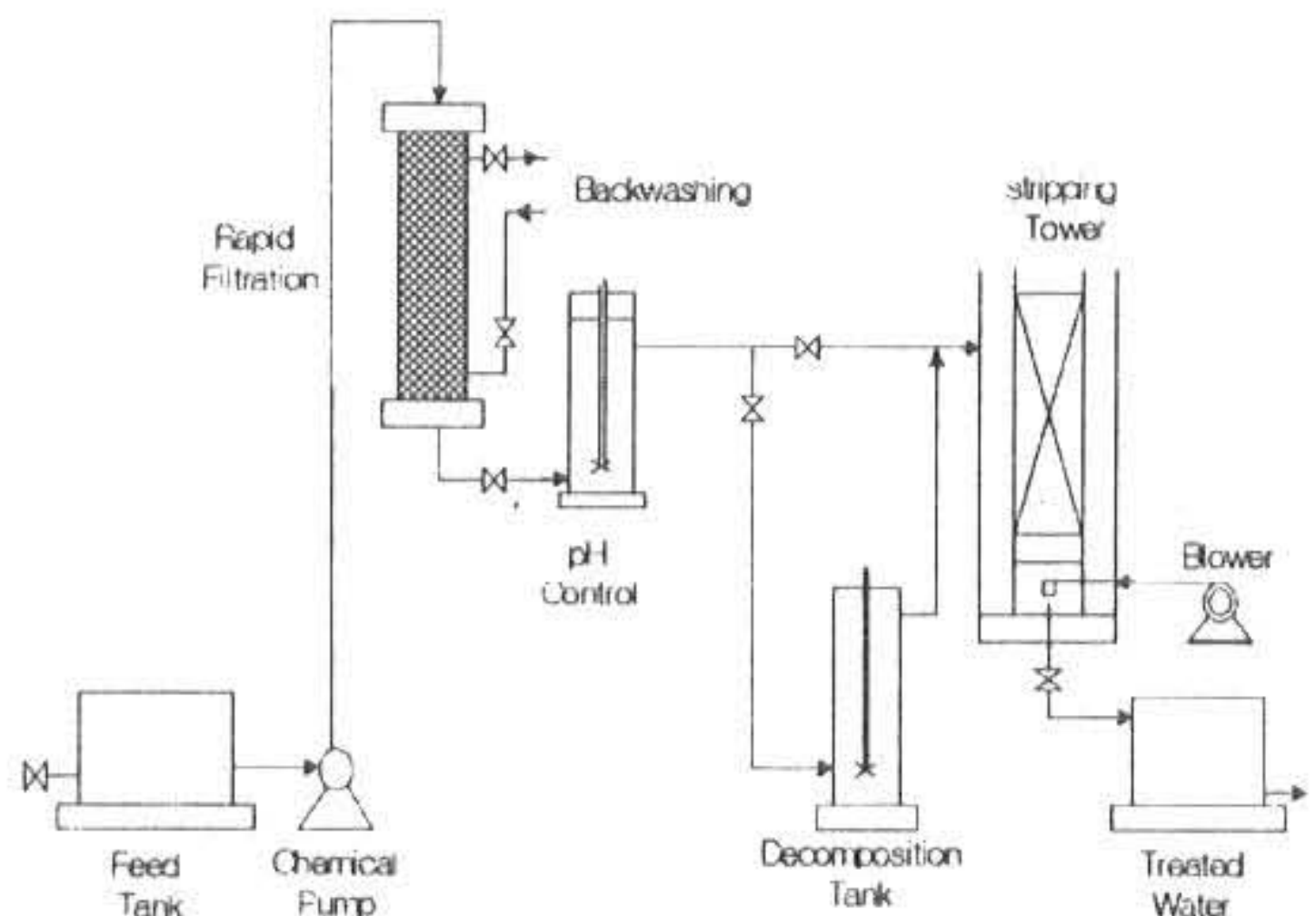


Fig. 7. Continuous Flow Diagram Proposed for Removal of T-N

실험시 탈기조건은 pH 12, 온도 60°C, 탈기시간 60분이었으며 T-N의 분해는 Deconite 100과 Deconite 200을 1 : 1로 혼합하여 10g/l 넣고 30분간 반응시켰다.

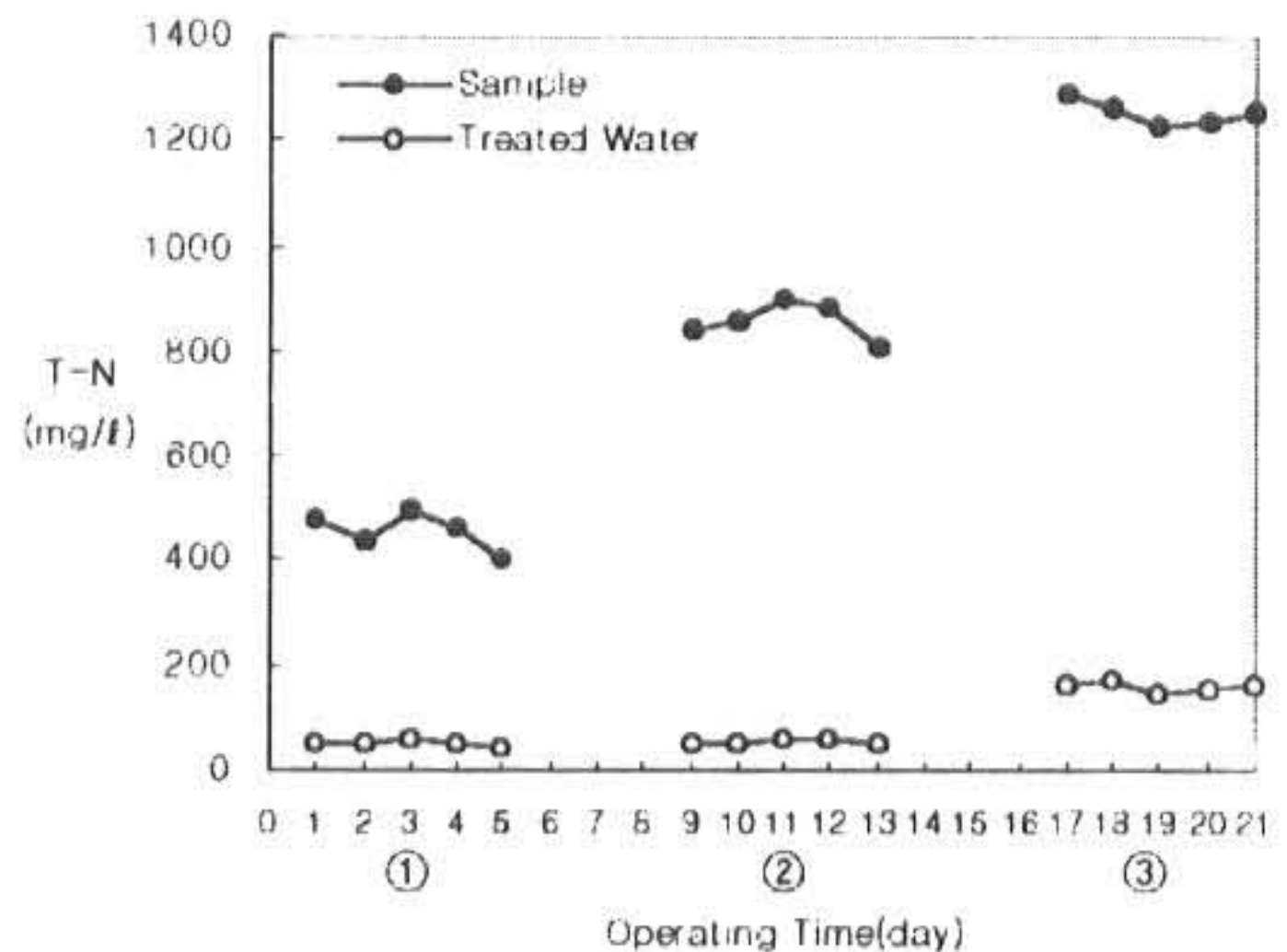


Fig. 8. Residual Concentration of T-N at each Process with Continuous Operation

Fig. 8 에서 보면 시료수의 T-N 농도가 500 mg/ℓ 이하일 경우에는 여과 - 탈기 공정(①)만으로 배출허용기준치 이하로 제거할 수 있으며 900mg/ℓ 정도로 증가하면 여과 - 분해 - 탈기공정(②)으로 60mg/ℓ 이하로 제거가 가능하였다. 그러나 시료수의 농도가 900mg/ℓ 보다 커지면 여과 - 분해 - 탈기공법으로는 배출허용기준을 만족하는데 다소 어려움이 있으므로(③) 이에 대하여는 추후 연구가 더 필요한 것으로 사료된다.

4. 결론

면 및 레이온 날염공장 폐수의 2차 유출수에 고농도로 존재하는 질소를 제거하기 위하여 공기탈기법과 화학분해법을 도입하고 회분식과 연속식으로 실험해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공기 탈기법에 의한 T-N 제거의 최적조건은 pH 12, 온도 60℃, 탈기시간 60분이었으며 500mg/ℓ 이하의 T-N은 여과 - 탈기공정으로 배출허용기준 60mg/ℓ 이하로 제거가 가능하였다.

2. 탈기공정 후 잔류하는 T-N은 대부분이 org-N이며 org-N를 분해하는 Deconite를 합성하였고, 500~900mg/ℓ 정도의 T-N은 여과 - 분해 - 탈기공정으로 처리하면 60mg/ℓ 이하의 처리수 농도를 얻었다.

3. 회분식 실험을 토대로 시료수의 농도에 따른 연속 T-N 제거 공정도를 제안하였으며 연속 실험 결과 500mg/ℓ 이하의 T-N은 여과 - 탈기공정으로, 500~900mg/ℓ 정도의 T-N은 여과 - 분해 - 탈기공정으로 처리하면 60mg/ℓ 이하로 제거가 가능함을 확인하였다. 그러나 T-N이 900mg/ℓ 이상으로 매우 높으면 배출허용기준 60mg/ℓ 이하로 제거하기 위해서는 추후 다른 연구가 더 필요한 것으로 조사되었다.

참고문헌

- 1) 조병락 : 생물학적 활성탄 여과탑에서 암모니아성 질소 제거에 미치는 방해물질의 영향, 박사학위논문집, 영남대학원(1985)
- 2) 조병락 : 모래 여과에서 암모니아성 질소의

- 생물학적 산화, 영남공업전문대학논문집, 제 16집(1987)
- 3) 조병락 : 활성오니법으로 처리한 분뇨수의 3차 처리에 관한 연구, 석사학위 논문집, 영남대 대학원(1979)
- 4) William, J. C : Diffused-air stripping of ammonia in advanced wastewater treatment, Chemistry in water reuse, Volume 2, Ann Arbor Science, pp.497~508(1981)
- 5) 이병진, 조순행 : 암모니아 탈기공정을 이용한 침출수의 암모니아성 질소 제거(1), 대한환경공학회지, Vol. 22, No. 10, PP. 1893 ~1904(2000).
- 6) 최의소, 이경수 : SBR 에 의한 폐기물 침출수의 질소 제거, 한국수질보전학회지. 12(3), 257~265(1996).
- 7) 김상식, 이건모, 이태진 : 공기탈기법에 의한 석탄가스 폐수 중 고농도 암모니아성 질소 제거. 대한환경공학회지, 20(2), 161~170 (1997).
- 8) Opatken, E. J. and Bond, J. J : RBC Nitrification of high ammonia leachates, Environmental Progress, 10(1), 60~63 (1991).
- 9) Y. Watanabe and M. Ishiguro : Denitrification, Kinetics in merged. Biological Dish unit, Prog Wat. Tech, vol 10. No.5/6 1AWPR, 9th International Conference, Stockholm Sweden, JUE (1978).
- 10) Antonie : Fixed Biological Surface - Wastewater Treatment, CRC Press(1976).
- 11) USEPA, Manual Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010, September(1993).
- 12) D. Barnes, P.J. Bliss : Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment E. &F.N Spon Ltd, New York(1983).
- 13) 환경부 ; 수질오염공정시험방법, 동화기술 (2001).
- 14) APHA. AWWA and WPCF. : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, Washington. D. C.(1992).
- 15) 양병수 : 용수 및 폐수처리, PP. 464, 동화기술(2001).

(2002년 5월 14일 접수, 2002년 8월 20일 채택)