

I. 논단 : 질소·인 고도 처리기술의 현황과 전망

I. 들어가는 말

우리 나라는 총 강수량의 2/3가 여름 한철에 집중되는 기후 특성과 짧은 유출 시간으로 하천의 유량 변동 계수가 지나치게 커 용수의 확보 면에서 불리한 자연 조건을 가지고 있다. 그 결과 안정적인 용수 확보를 위하여 옛날부터 크고 작은 저수지가 많이 건설되었고 근래에는 대규모 다목적 댐들도 많이 건설되었다. 이들은 모두 넓은 의미에서 인공 호소이며 현재 우리 나라 전체 용수의 40%를 공급하는 주요 수원인 만큼, 양질의 용수 확보를 위해서는 체계적인 수질의 관리가 요망되고 있다. 더구나 증가하고 있는 용수 수요에 대비한 추가적인 댐의 건설이 여러 가지 이유로 어려워지고 있는 현실을 감안할 때 호소수의 수질 보전은 그 중요성이 한층 강조되고 있다.

이미 잘 알려진 사실이지만 질소와 인은 광합성 식물의 비료 성분으로 수중에서 식물성 플랑크톤인 조류(algae)의 성장을 촉진한다. 이들이 호소 수질에 미치는 영향은 질로 커서 암모니아성 질소 1 g이 산화되는 데 약 3.5 g의 산소가 소모되고 총 질소 기준, 질소 1 g이 조류에 의해 완전 동화될 경우 대략 16 g 정도의 새로운 조류를 생성시킨다. 이 정도 조류의 양은 BOD로 환산하면 약 14 g, COD로는 20 g에 달한다. 인의 경우는 훨씬 더 심각하여 1 g의 인이 110 g 정도의 새로운 조류를 생성, 100 g의 BOD(COD 140g에 해당)를 증가시킨다. 우리 나라 도시 하수의 질소와 인 유입 농도가 15 ~ 50 mg/l와 5 ~ 15 mg/l인 점을 감안하면 질소와 인의 유입에 의한 2차 오염의 정도를 짐작할 수 있을 것이다.

이런 이유로 호소수의 수질은 유기물에 의한 오염 정도(BOD 또는 COD)와 부유물질(SS)외에 호소수의 영양 상태(질소·인 농도)가 중요한 지표가 된다. 호소의 富영양화(Eutropication)는 질소와 인 성분의 과다 유입으로 발생하는 만큼 이들에 대한 관리가 중요하다. 그럼에도 불구하고 오염물 방류로부터 지표수의 수질을 보호하기 위해 유기물이나 독성 물질의 배출은 일찍부터 규제해 왔으나 질소와 인의 배출에 대한 관리는 소홀하였던 점이 없지 않다. 그 결과 우리 나라 주요 저수지의 대부분과 일부 댐 호소의 영양 상태는 이미 中영양(Mesotrophic) 상태를 지나 부영양(Eutropic) 상태로 진행중이며 이를 방치한다면 멀지 않은 장래에 상수원이나 공업 용수용 수원으로서의 가치를 상실할 위기에 처해 있다. 그리하여 정부에서는 지난 96년부터 방류수 수질 기준에 질소와 인 항목(청정 지역: TN 30 mg/l, TP 4 mg/l, 기타 지역: TN

60 mg/l, TP 8 mg/l)을 추가하여 대청호와 팔당호 상수원 수질 보전 특별 대책 지역과 낙동강 유역에 우선 적용하였고 2002년부터는 하수 종말 처리장의 방류수 수질 기준을 질소 20 mg/l, 인 2 mg/l로 강화할 예정이다(II장 참조).

부영양화의 진행으로 일단 호소에 과도한 조류가 발생하면 미관상의 문제뿐만 아니라 바닥에 가라앉은 조류의 사체로 인해 악화된 수질의 회복이 매우 어렵다. 조류는 광합성 과정에서 산소를 배출하지만 야간이나 햇빛이 충분하지 못한 수중에서는 오히려 산소를 소모하며 집단 폐사를 일으키기도 한다. 대부분의 조류는 생분해 속도가 느린 성분이기 때문에 조류 사체는 호소 바닥에 가라앉아 오랜 기간에 걸쳐 분해되고 호소 저부는 혐기성 상태가 지속됨으로써 수질은 한층 악화된다. 또한 혐기 상태에서는 금속염의 형태로 호소 저부에 침전했던 인이 재차 용출하여 조류의 영양원이 됨으로써 조류 발생을 가속시키고, 조류의 증식과 폐사를 통한 호소내 유기물의 축적이 계속되어 수질은 더한층 회복되기 어려워지는 것이다. 또 조류는 Geosmin과 2-Methylisoborneol이라는 대사 물질을 분비해 물에 맛과 냄새를 유발시키며 여과를 어렵게 해서 상수도의 정수 비용을 증가시킨다. 이런 관계로 부영양화는 수계로 유입되는 질소와 인을 근원적으로 막아 사전에 예방하는 것이 호소의 수질 관리 측면에서 가장 좋은 방법이다.

본 글에서는 96년 처음으로 방류수 수질기준에 도입된 질소와 인의 배출기준과 기준강화에 대한 앞으로의 전망 그리고 질소·인 제거 기술의 원리 및 종류를 살펴보고 이에 대처하는 우리 기술의 현 상황과 문제점을 짚어본다.

II. 질소·인의 발생원과 배출 기준

1. 발생원

질소와 인의 발생원은 분뇨, 비료 및 산업 폐수가 주종을 이룬다. 생활 하수의 질소 함량은 15 ~ 50 mg/l 정도로 60 ~ 70%가 암모니아성 질소이며 나머지는 유기 질소로 이들 대부분이 음식물 찌꺼기와 분뇨로부터 발생한다. 정화조로부터 나오는 오수의 경우는 생활 하수의 2배 정도로 높다. 인의 농도는 대략 5 ~ 15 mg/l 정도로 분뇨와 합성 세제가 주요 발생원이다. 농경지로부터 유출되는 비료와 축산 농가에서 배출되는 축산 폐수도 중요한 질소와 인의 배출원이다. 특히 축산 폐수는 중·소규모 축사나 일반 농가의 사육 가축에 의한 비점오염원으로 우기에만 집중적으로 유출되는 특성이 있고 또 절대 발생량은 상대적으로 적지만 고농도폐수이며 발생지가 산재

하여 효율적인 관리가 현실적으로 불가능한 문제점을 안고 있다. 대규모 축사도 배출 폐수를 법규상 자체 처리하도록 되어 있으나 경제적, 기술적인 문제들을 안고 있어 만족할만한 처리가 이루어지고 있다고 보기 힘들다. 실제로 우리 나라 4대강 유역의 오염물 부하량에 있어 축산 폐수에 의한 부분이 가장 큰 것으로 보고되고 있다. 축산 폐수의 경우 가축 종류나 사육 두수, 그리고 분·뇨 분리식과 비분리식의 축사 구조에 따라 성상이 많이 다르긴 하지만 돈사의 경우를 보면 대략 질소 농도가 2,000 ~ 5,000 mg/l, 인은 300 ~ 500 mg/l에 이른다.

배출원으로부터 발생하는 질소의 형태는 대부분 암모니아성 질소(NH₄⁺-N, Ammonium-N)와 유기 질소(Organic-N)이며 아질산성(NO₂⁻-N or Nitrite-N)이나 질산성 질소(NO₃⁻-N or Nitrate-N)는 혼하지 않다. 유기 질소는 단백질과 요소가 대표적인 것이며, 암모니아성 질소와 함께 질산화(Nitrification) 과정에서 용존 산소를 소모한다. 특히 암모니아는 수서 생물에 독성을 나타내기 때문에 일부 선진국에서는 부영양화의 예방을 위해서는 총질소(TN)를 기준으로 규제하나 그렇지 아니한 지역에서는 암모니아성 질소만을 규제하고 있다. 인의 경우도 유기인과 무기인의 형태로 유입되나 질소에 비해 그 절대량이 적은 관계로 통상 총인(TP)을 기준으로 한다. 유기인은 세포 물질인 ATP와 단백질에 함유된 인이며 무기인은 수용성의 인산염들이다.

2. 질소·인 배출 기준

(1) 외국의 질소·인 배출 기준

일본의 경우는 수질 오탁 방지법에서 총질소와 총인을 기준으로 총질소 120 mg/l (일간 평균 60 mg/l) 이하, 총인 16 mg/l(일간 평균 8 mg/l)이하로 규제하고 있다. 그러나 지역별로 훨씬 더 강화된 기준을 적용하고 있는 곳도 많으며 특히 신설되는 시설의 기준을 강화하고 있다. 한 예로 시가현의 경우를 보면 < 표 1 >과 같다.

< 표 1 > 일본 시가현의 총질소·총인 배출 기준

구 분	하수처리시설		분뇨처리시설		폐수(50m ³ /d 이상)	
	기 준	신 설	기 준	신 설	기 준	신 설
T-N(mg/l)	20	20	20	10	8~20	8~20
T-P(mg/l)	1	0.5	1	1	0.8~3.0	0.5~2.0

자료 : 김병균, 고도 하·폐수처리에 관한 국내·외 연구개발동향 조사, <http://my.netian.com>

< 표 2 > 세계 각국의 질소·인 방류수 기준

국 가		T-N(mg/l)	T-P(mg/l)
미 국	오대호지역	3.2 ~ 19.3*	1.0
	포토맥 강 하류	-	0.2 ~ 1.0
	플로리다	3.0	1.0
	워싱턴 D.C.	-	0.23
	Lake Tahoe	-	1.0
일 본	비 파 호	10	0.5
	하마마쯔	5	1.0
	카스미가우라(호북)	12	0.3
	카스미가우라(수향)	15	0.4
스 위 스		-	1.0
스 웨 덴		-	1.0
호 주		5 ~ 10	1.0

* 암모니아성 질소만 규제
 자료 : 이상은, 첨단환경기술, 1995.1.

< 표 2 >는 여러 나라의 질소·인 방류수 기준을 정리한 것이다. 표에서 보듯이 미국이나 일본, 호주 등에서는 지역적 특성을 고려하여 그 적용 기준을 서로 다르게 하고 있음을 볼 수 있다.

(2) 우리 나라의 질소·인 배출 기준

우리 나라의 수질 규제 기준은 배출 허용 기준과 방류수 수질 기준이 있다. 배출 허용 기준은 개별 배출 업소에 적용하는 규제 기준으로서 수질 환경 보전법 제8조 및 동법 시행 규칙 제8조에서 28개 항목에 대하여 폐수 배출 허용기준을 설정하고 있고, 지역별로 4단계(청정, 가, 나, 특례 지역)로 구분하여 적용하고 있으며, 또한 BOD, COD, SS의 경우 폐수 배출량 2,000m³/일 이상과 미만으로 구분 설정함으로써 폐수 배출 허용 기준을 지역별, 규모별로 차등 적용하고 있다. 따라서 폐수 배출량 2,000m³/일 이상의 폐수 다량 배출 시설은 더욱 엄격한 배출 허용 기준을 적용 받게 되어 농도 규제 방식에 양적 규제 방식을 부분적으로 병행하고 있으며, 특례지역에 해당되는 공단이나 농공 단지내에서 종말 처리 시설로 폐수를 유입시켜 처리하는 배출 업소에 대하여는 별도의 기준(완화된 기준)을 고시할 수 있도록 되어 있다.

또한 1996년부터는 상수원 보호를 위하여 환경부 장관이 지정 고시한 팔당댐, 대청댐, 낙동강 하구언 유역에 대하여는 총질소, 총인의 배출 허용 기준을 적용하도록 하고 있다. 질소 인 배출 허용 기준은 청정 지역에 해당하는 지역은 T-N 30 mg/l, T-P 4 mg/l이하이며 그 외 지역은 T-N 60 mg/l, T-P 8 mg/l이다. < 표 3 >과 < 표 4 >는 우리 나라 호소의 수질 기준과 방류수 수질 기준이다.

< 표 3 > 호소 수질 환경 기준

구 분 \ 등 급	I	II	III	IV	V
T-N (mg/l)	0.2 이하	0.4 이하	0.6 이하	1.0 이하	1.5 이하
T-P (mg/l)	0.01 이하	0.03 이하	0.05 이하	0.10 이하	0.15 이하

※ 주: 총인, 총질소의 경우 총인에 대한 총질소의 농도 비율이 7미만일 경우에는 총인의 기준은 적용하지 아니하며 그 비율이 16이상일 경우에는 총질소의 기준을 적용하지 아니한다.

< 표 4 > 방류수 수질 기준

(단위 mg/l이하)

구 분	BOD	COD	SS	T-N	T-P
하수 종말 처리시설	20	40	20	60(20*)	8(2*)
폐수 종말 처리시설	30	40	30	60	8
분뇨 종말 처리시설	30	50	30	60**	8**
축산폐수 공동 처리시설	30	50	30	60**	8**

* 2002년부터 적용

** 1999년 1월 1일부터 T-N 120 mg/l, T-P 16 mg/l에서 강화

폐수 배출 허용 기준이 개별 배출 시설에 적용되는 규제 기준이라면 방류수 수질 기준은 하수·폐수 및 분뇨 처리 시설과 같은 종말 처리 시설에 적용되는 기준으로 BOD, COD, SS등 3개 항목과 환경부 장관이 지정된 지역에 한하여 질소와 인 기준을 적용한다. 그러나 표에서 보듯이 질소와 인의 기준이 지나치게 높은 감이 없지 않다. 이 수치는 현재 일반적인 생활 하수에 함유된 질소·인 농도보다 높은 농도인데, 이것은 당장의 수질 개선 효과를 기대하기보다는 새로이 질소와 인에 대한 규제가 도입되었음을 주지시키고 장차 이들에 대한 규제가 강화될 것이라는 암시를 주는 데 의의를 찾을 수 있을 것이다. 실제로 정부에서는 2002년부터 하수 종말 처리 시설에 대해 TN 20 mg/l, TP 2 mg/l로 강화할 예정이다. 하지만 이것도 선진국에 비하

면 아직 높은 수준이라서 멀지 않은 장래에 한층 강화될 것으로 예상된다. 또한 상수원과 같은 지역적 특수성을 감안, 지역에 따라 보다 엄격한 규제가 시행될 가능성이 매우 높다.

Ⅲ. 질소 제거 기술의 원리 및 종류와 특성

질소를 제거하는 기술에는 물리/화학적 방식과 생물학적인 방식으로 대별할 수 있다. 물리/화학적 방식은 주로 암모니아성 질소의 제거가 목적인 반면 생물학적 방식은 총질소(TN 또는 TKN, 유기 질소 + $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+-\text{N}$ + NO_2^--N + NO_3^--N)의 제거가 목적이다. Air Stripping과 염소 처리(Breakpoint Chlorination), 그리고 지올라이트 처럼 암모니아를 선택적으로 치환하는 성질을 가진 물질을 사용하는 이온 교환법 등이 물리/화학적 방식에 속하며 생물학적 처리의 보완 수단으로 많이 사용된다. 최초로 개발되었던 생물학적 질소 제거 공정은 활성 슬러지법의 포기조(暴氣槽) 다음에 무산소조(槽)를 하나 더 설치하는 형태였으나 최근에 개발된 기술들은 인 제거 기능을 함께 갖도록 개발된 것이 대부분이다. 이들은 통상 BNR(Biological Nutrient Removal) Process로 불리며 Bardenpho 공정, A_2O (Anaerobic Anoxic Oxidation, 혐기-무산소-호기) 공정이 가장 전형적인 질소·인 동시 제거 방식으로 호기조와 무산소조 그리고 혐기조의 조(槽) 숫자와 배치 방식, 그리고 슬러지의 반송 방식에 따라 여러 가지 변법들이 있다. 여기서는 먼저 자연계 내에서 질소의 순환 과정을 이해하고 물리/화학적 질소 제거 기술과 자연계내에서 질소 순환 작용을 일으키는 미생물을 이용한 생물학적 질소 제거법에 대해 알아본다.

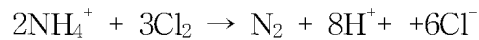
1. 질소의 순환

부영양화를 초래하는 질소는 앞서 밝혔듯이 암모니아와 유기 질소의 형태로 배출된다. 유기 질소는 다시 미생물의 분해 작용을 거쳐 암모니아로 전환되며 암모니아는 이를 산화시키는 박테리아의 작용으로 아질산 이온(NO_2^-)을 거쳐 질산 이온(NO_3^-)으로 된다. 이 암모니아의 산화 과정을 질화 또는 질산화(nitrification)라 부르며 이 질산 이온은 다시 이를 환원시키는 박테리아군(群)에 의해 질소(N_2) 가스로 환원되는데 이를 탈질 혹은 탈질산화(denitrification)라 한다. 이 과정을 간단히 나타내면 다음과 같다.

쓴다. 이 방법은 휘발성이 있는 암모니아만 제거가 가능하고 유기 질소나 질산성 질소는 제거가 불가능하다. 한편, 폐수를 연못과 같은 얇은 저류지에 일정 시간 저류시켜 자연적으로 암모니아를 휘발시키는 방법도 있으나 효율이 떨어지고 악취 문제의 해결이 어렵다.

(2) 염소 처리법

염소는 암모니아(pH 7 ~ 8에서는 NH_4^+)와 반응하여 다음과 같이 분해된다.



이론적인 염소와 암모니아와의 무게비는 7.6 : 1 정도이나 실제로 소요되는 염소량은 10 ~ 20%정도 더 소요된다. 공정 자체는 간단한 편이나 반응이 불충분할 경우 클로라민류의 살균력을 가진 부산물이 생성되므로 생물학적 처리가 뒤따를 때는 특별한 주의를 요하며 필요할 경우 탈염소 처리가 뒤따를 수도 있다. 탈염소 처리는 SO_2 가스 주입법이나 황성탄 흡착법 등이 흔히 사용된다. 염소 처리는 강한 화학적 산화법이므로 유기물이나 유기 질소의 제거도 가능하다. 그러나 질산성 질소는 제거되지 않는다.

(3) 이온 교환법

Zeolite나 Clinpholite와 같은 광물은 암모니아를 선택적으로 치환하는 성질이 있다. 이 것이 충전된 column으로 폐수를 통과시키면 이온 교환 과정을 거쳐 암모니아가 제거된다. 이온 교환 능력이 다한 Zeolite는 NaCl 용액으로 재생이 가능하여 반복 사용할 수 있으나 폐수 중에 부유물이 많을 경우 폐색 효과로 이온 교환능과 효율이 크게 저하될 수 있다. 이 방법 역시 Air Stripping처럼 유기 질소나 질산성 질소의 제거는 불가능하다.

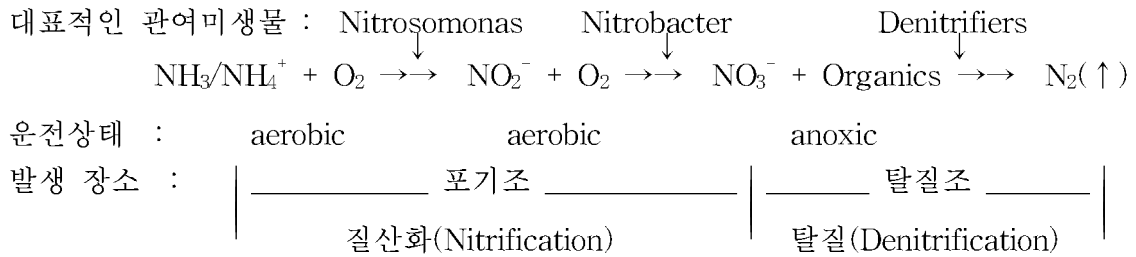
3. 생물학적 질소 제거법

(1) 원리

앞에서 언급한 바와 같이 질산화와 탈질에는 여러 가지 박테리아들이 관여하고 있다. 질산화에 관여하는 미생물들과 탈질 과정에 관여하는 미생물들은 종류나 성장 특성이 서로 크게 다르다. < 그림 2 >는 탈질 과정을 좀 더 상세히 나타낸 것이다. 암

모니아의 산화를 일으키는 미생물에는 여러 가지가 있으나 Nitrosomonas와 Nitrobacter가 대표적으로 알려져 있다. 이들은 모두 호기성 독립 영양 미생물 (Aerobic Autotrophic Microorganism)들이며 산소로 암모니아를 산화시키며 성장한다.

< 그림 2 > 질소의 제거 과정

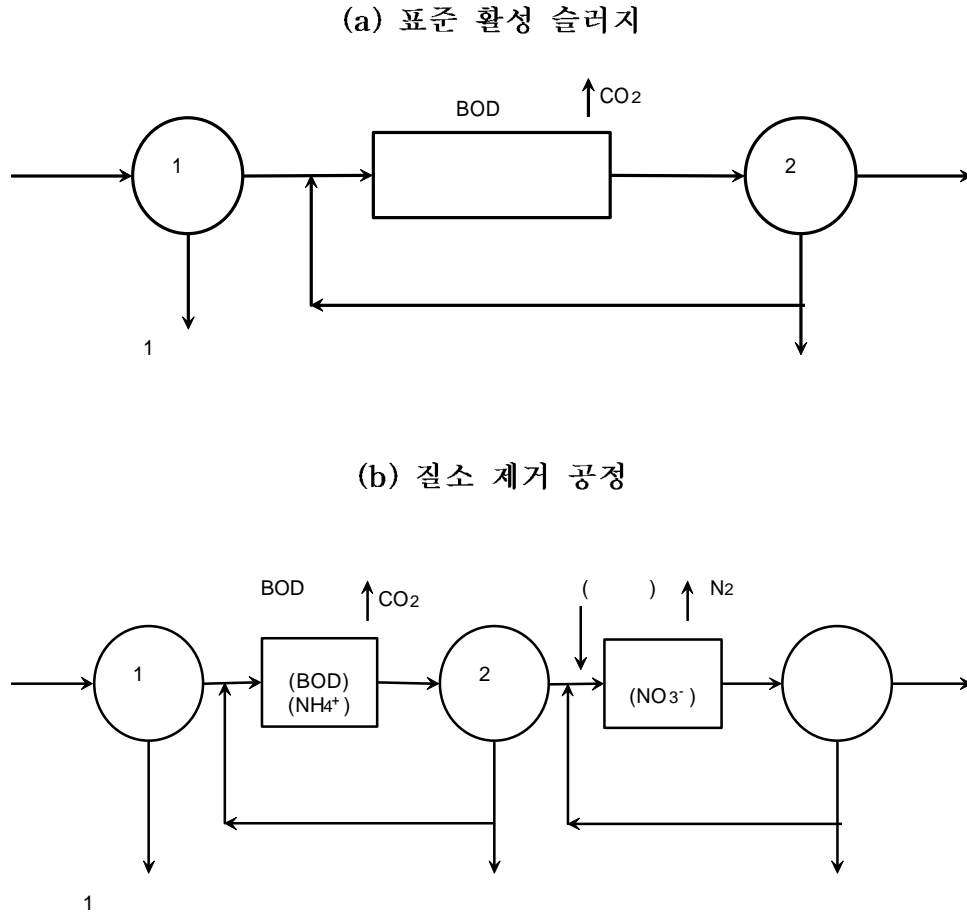


질산화 미생물들과는 달리 탈질 미생물은 산소로도 호흡할 수 있지만 질산 이온으로도 호흡할 수 있는 특별한 능력을 지닌 종속 영양 미생물(Heterotrophic Microorganism)로서 용존 산소가 고갈되면 질산 이온을 전자 수용체로 유기물 분해에 이용하면서 질소 가스로 환원시킨다. 따라서 이들의 탈질 작용을 활성화시키기 위해서는 산소 공급이 없는 무산소(Anoxic) 환경과 충분한 유기물의 공급이 절대적으로 필요하다. 무산소 환경은 호흡에 쓰일 수 있는 질산이온, 좀 더 정확히 말하면 질산이온 중의 산소 원자(이를 free oxygen molecule(DO 포함)에 대비해 저장 산소(canned oxygen molecule)라고도 한다)가 있는 환경으로, 이런 산소도 전혀 없는 혐기성(Anaerobic) 상태와는 구별된다. 질산이온을 환원시킬 수 있는 미생물은 Aerobacter, Bacillus, Micrococcus등 매우 다양한 종이 알려져 있으며 이들에 의한 탈질은 다음과 같은 과정을 거치는 것으로 알려져 있다.



이 과정에서 NO부터는 가스상으로 대기 중으로 날아간다. 탈질 반응을 일으킬 수 있는 미생물 중의 일부는 약간의 용존 산소가 있어도 질산 이온을 환원시키는 것으로 알려져 있지만 일반적인 탈질 조건은 용존 산소가 없고 적당한 양의 유기물이 있는 것이 최적이다.

< 그림 3 > 활성 슬러지법과 질소 제거 공정의 계통도



생물학적 질소 제거법의 기본 원리는 이렇게 서로 다른 성장 특성을 갖는 미생물들을 적절히 단계별로 활성화시킬 수 있도록 시스템을 구성하여 폐수로부터 질소 제거를 극대화시키는 기술이다. 즉, < 그림 3 > (b)에 보인 바와 같이 일반적인 활성 슬러지 시스템에 산소 공급이 없는 탈질조(무산소조)를 설치하여 탈질 미생물의 활동을 활성화시킴으로써 질소 가스로의 전환을 촉진하는 것이다.

(2) 생물학적 질소 제거 기술의 특성

< 그림 3 > (b)는 초기의 생물학적 질소 제거 공정의 구성을 보여 주고 있다. 활성 슬러지법은 본래 유기물(BOD)의 제거가 주목적인 공정으로 질소의 제거는 미생물(슬러지)의 세포 합성에 사용되는 질소의 양만큼은 제거가 가능하다. 보통 질소는

제거되는 유기물의 2 ~ 5%(무계비) 정도가 세포 합성에 사용되므로 BOD 100 mg/l, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 20 mg/l인 하수의 경우 10 ~ 25%의 질소만이 제거된다. 이 경우 탈질에 의한 효과는 거의 기대할 수 없다. 암모니아를 산화시켜 성장하는 미생물군은 유기물을 분해하며 성장하는 일반 호기성 미생물보다 성장 속도가 매우 느리고(1/5 이하) 또한 먹이인 하수 중의 암모니아의 양도 유기물에 비해 매우 낮은 수준이므로(BOD 100~150 mg/l, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 15 ~ 40 mg/l) 일반적인 표준 활성 슬러지 시스템의 포기조 내에서는 생장이 거의 불가능하다. 따라서 일반 활성 슬러지 방식에서는 질산화나 탈질 작용이 근본적으로 일어나기 어려워 세포의 성장에 사용되는 양 이외의 질소 제거가 없어 제거율이 매우 낮다. 이에 반해, < 그림 3 > (b)에 보인 질소 제거 공정은 질산화 미생물의 특성을 고려하여 포기조 체류시간을 활성 슬러지의 2 ~ 3배 정도로 길게 설계하고 또 탈질을 위한 탈질조를 따로 분리 설치하여 탈질에 소요되는 유기물을 별도로 공급하는 데, 이는 모두 질산화 미생물과 탈질 미생물의 활동 여건을 최적으로 유지시키기 위한 것으로 질소 제거율이 매우 높다. 탈질조가 분리 설치되는 이 공정의 한가지 특이한 사실은 탈질 과정에서 미생물들이 필요로 하는 유기물을 별도로 공급하는 사실인데, 이것은 질산화 공정이 유기물 제거가 일어나는 포기 공정과 일치하므로 탈질에 소요될 충분한 양의 유기물 확보가 곤란하기 때문이다. 이런 경우에 흔히 메탄올과 같은 유기물이 사용된다. 메탄올은 값이 싸고 미생물에 의한 흡수와 분해가 매우 빨라 다른 유기물보다 이용 효율이 높다. 또 과다 주입으로 유출되더라도 미생물에 의해 쉽게 분해되므로 2차 오염의 가능성이 낮아 널리 쓰이는 것이다. 그러나 현재 적용되고 있는 많은 질소·인 동시 제거 기술들은 탈질조 내에 슬러지를 장기간 체류시켜 이들의 분해로 발생하는 유기물을 탈질에 이용하게 하든가(질산화/내생 탈질 공정) 아니면 유입수의 BOD를 탈질용 유기물로 이용하게끔 탈질조를 포기조 앞에 설치하고 포기조를 거쳐 질산화 과정이 끝난 하수를 재순환 시켜 탈질시킨다(순환식 질산화/탈질 공정).

이와 같이 생물학적 질소 제거 기술은 미생물에 의한 질소 순환의 원리를 바탕으로 하여 아래에서 살펴 볼 인 제거 기술과 결합, 매우 다양한 기술들이 개발되어 있다. < 그림 3 > (b)에 보인 질소 제거 공정은 초기에 개발된 기본 모델로 기존의 활성 슬러지 시스템의 질소 제거 기능을 강화할 필요가 있을 때 선택하기 알맞은 공정으로 판단된다. 최근에 신설되는 처리장들은 대부분 질소와 인을 동시에 제거하는 공정들로 선택되고 있으며 이들 중 대표적인 것을 V장에서 기술한다.

IV. 인 제거 기술의 원리와 특성

인을 제거하는 기술도 화학적인 방식과 생물학적인 방식으로 대별할 수 있다. 그러나 인은 질소와 달리 가스로 전환되지 않아 화학적 방식이든 생물학적 방식이든 슬러지 형태로 제거된다. 물 속에 인산 이온의 형태로 존재하는 인(무기인)은 알루미늄이나 철이온과 반응하여 불용성의 인산염을 형성하여 침전한다. 많은 폐수 처리 공정은 철염이나 알루미늄염을 침전 효율을 높이기 위한 응집 공정에 사용하고 있으므로 이 과정에서 많은 양이 제거되는 것이 보통이다. 그리고 석회에 의한 침전법도 많이 사용되고 있으나 다량의 슬러지 생산이 결점이다. 최근에는 고로 제강 슬래그를 이용한 정석(晶析) 탈인법도 실용화 단계에 들어섰다. 생물학적인 인 제거법은 화학적인 방법들에 비해 효율면에서는 뒤떨어지나 경제적인 장점이 있다. 앞서서도 밝혔듯이 생물학적인 인 제거 기술은 질소도 함께 제거하는 복합 공정으로 발전하여 널리 보급되었다. 여기서는 인 제거 기술의 원리와 특성을 간단히 소개한다.

1. 화학적 인 제거 기술

화학적 인 제거 기술은 응집 침전법이라고도 불리운다. 물속에 인산 이온의 형태로 녹아있는 인(Orthophosphate, 정인산)을 알루미늄염이나 철염을 첨가(보통 FeCl_3 나 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 주입)하여 불용성 인산염으로 석출 침전시켜 제거하는 방법으로 효과가 확실하고 조작법이 간단하다. 염화철이나 황산반토 외에도 FeCl_2 , FeSO_4 , Sodium aluminate도 사용된다. 그러나 이 방법은 금속 이온들이 수중의 수산 이온(OH^-)과 반응, 수산화물을 형성하면서 알칼리도를 소모하고 알칼리도가 충분하지 못할 경우 과도한 pH의 저하를 초래하는 단점이 있다.

응집 침전법에는 소석회도 사용되고 있다. 그러나 이 방법은 pH의 조정이 필요한데 Low Lime system은 pH 9.5 이하에서, High Lime system은 pH 11.3 이상에서 인을 제거하며 슬러지의 발생이 너무 많은 게 흠이다.

화학적인 인 처리는 통상 90% 이상의 고효율을 얻을 수 있으며, 생물학적인 처리 공정의 보조 공정으로 병행 사용되고 있는 경우가 많다.

2. 생물학적 인 제거 기술

(1) 생물학적 인 제거의 원리

생물학적 인 제거의 원리는 미생물에 의한 유기물이나 질소의 제거와는 많은 차이가 있다. 물론 인도 미생물의 세포 증식에 필수적인 성분이므로 미생물 체세포 합성에 쓰이는 양이 슬러지로 제거되는 것은 같다. 그러나 인 제거의 주된 메카니즘은 소위 미생물의 인 luxury uptake에 있다. 미생물 중에는 세포 내에 에너지를 비축하는 수단으로 글리코겐을 이용하는 미생물 종(GAOs, Glycogen Accumulating Organisms)들과 Poly-Phosphate(인산 이온 중합체)를 이용하는 종(PAOs, Phosphate Accumulating Organisms)들이 있는데, 혐기 상태와 호기 상태를 반복하면 PAO의 활동이 평소에 비해 상대적으로 활발해지고 따라서 슬러지(미생물)에 의한 인 섭취량이 증가한다. 이를 미생물의 인 luxury uptake라 부르며 인 함량이 높은 미생물들을 슬러지로 제거함으로써 인 제거율을 높이는 것이 바로 생물학적 인 제거 기술의 원리이다. 인의 luxury uptake가 일어나는 복잡한 생화학적 경로에 대해서는 몇 가지의 학설이 있으나 아직 확립된 상태는 아니다. 여기서는 이 학설들 중에서 공통된 부분을 중심으로 간략히 살펴본다.

PAOs 중에서 중요한 종으로 Acinetobacter가 있다. 이들은 호기 상태 하에서는 체내의 저장 물질(PHB, Poly Hydroxy Butylate로 알려져 있음)을 산소로 분해하면서 Orthophosphate(정인산, 인산 이온)를 외부로부터 흡수하여 Poly-phosphate 형태로 세포내에 저장한다. Poly-phosphate란 인산 이온이 중합체 형태를 이룬 것으로 매우 높은 에너지를 갖는 결합인데 결국 유기물의 분해 에너지가 인산 결합에 저장되는 셈인 것이다. 이 Poly-phosphate가 혐기 상태 하에서는 다시 Orthophosphate로 분해되면서 에너지를 방출하고 이 에너지를 이용하여 초산과 같은 저급 지방산(SCFA, Short Chain Fatty Acid)이 PHB로 바뀌어 세포 내에 저장된다. 이 저급 지방산은 활성 슬러지 내에 존재하는 임의성 미생물들에 의해 혐기 상태에서 만들어지는데 이들은 유입수의 BOD로부터 생성된다. 이 때 생성된 Orthophosphate는 세포 외로 방출된다. 그러므로 PAO들은 혐기, 호기가 반복되면 인의 흡수와 방출을 반복하게 되는데 인의 제거를 위해서 호기 상태를 거친 직후 슬러지로 제거하여 인 제거율을 높이는 것이다. < 표 5 >는 이를 단계별로 요약한 것이다.

혐기성 상태는 산소로만 호흡하는 호기성 미생물들에게는 심각한 저해 요인이다.

< 표 5 > 생물학적 인 제거 Mechanism

구 분		내 용
혐기 단계	SCFA 생성 SCFA 흡수 인 방출 PHB 합성	임의성 미생물에 의해 BOD 물질→SCFA PAOs, SCFA 흡수 PAOs, Polyphosphate→Orthophosphate로 분해, 방출 PAOs, 위 에너지로 SCFA→PHB 합성
호기 단계	인 섭취 세포 합성	PHB 산화 에너지로 섭취한 Orthophosphate→Polyphosphate 인 함량이 높은 미생물(슬러지) 형성
인 제거단계	슬러지 폐기	인 함량이 높은 슬러지 폐기로 인 제거

그러나 Acinetobacter와 같이 성장이 느리고 간단한 탄수화물 밖에는 이용할 수 없지만 인산 중합체에 에너지를 저장하고 꺼내 쓸 수 있는 PAOs에게는 상대적으로 유리하다. 따라서 호기 상태하에서는 절대적으로 성장이 열세인 PAOs가 일반 활성 슬러지 시스템에서는 생존이 어려우나 혐기, 호기 상태가 주기적으로 반복되는 상황에서는 SCFA의 생성이나 고에너지 결합인 인 결합을 이용할 수 있는 점등에서 호기성 미생물들과 경쟁할 수 있는 것이다. 이렇게 PAOs에게 유리한 여건을 제공하여 이들의 성장을 촉진한다는 측면에서 혐기조를 Selector라고 부르기도 한다.

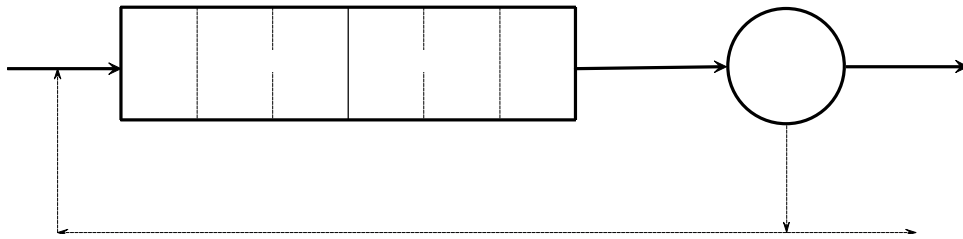
이와 같이 생물학적 인 제거 공정에서 혐기, 호기를 반복하는 점은 생물학적 질소 제거 공정에서 호기 상태와 무산소 상태를 거치는 것과 닮은 점이 있다. 그러나 근본적인 제거 메카니즘은 다르지만 이런 외형적 유사성 때문에 질소와 인을 동시에 제거하는 공정의 개발이 보다 손쉬울 수 있었던 것으로 생각된다.

(2) 생물학적 인 제거 공정

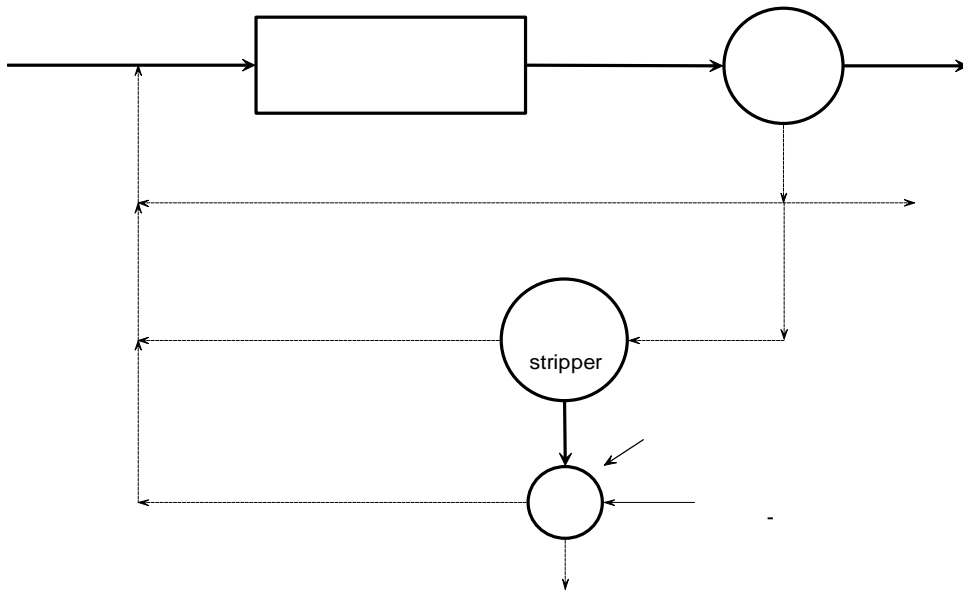
< 그림 4 > (a) A/O(Anaerobic-Oxic) 공정은 전형적인 초기의 인 제거 공정을 보여주고 있다. PAO들이 반응조와 침전조를 순환하면서 혐기조에서는 인을 방출하고 호기조에서는 흡수하는 과정을 반복하고 일부는 폐슬러지로 폐기된다. 이 공정은 호기조의 운전 조건에 따라 질소 제거도 함께 일어날 수 있는 공정임을 알 수 있는 데, 호기조에서 질산화 반응을 얼마나 효율적으로 진행시킬 수 있느냐에 따라 제거효율이 달라진다. 이 공정은 운전이 간편하고 인 제거 효율이 높으며 질산화 효율도 높은 것으로 보고되고 있다.

< 그림 4 > 생물학적인 제거 공정

(a) A/O Process



(b) PhoStrip Process



인 제거 공정은 크게 주류 공정(Main Stream Process)과 측류 공정(Side Stream Process)으로 구별되는 데 < 그림 4 > (a)처럼 모든 유입수가 혐기, 호기 과정을 거치는 방식이 주류 공정이고 < 그림 4 > (b)처럼 일부만 거치는 방식이 측류 공정이다. < 그림 4 > (b)에 보인 PhoStrip 공정은 측류 공정의 대표적인 것으로 인의 제거가 주된 목적인 공정이다. 장점으로는 혐기조에서 슬러지를 장시간 체류시켜 세포

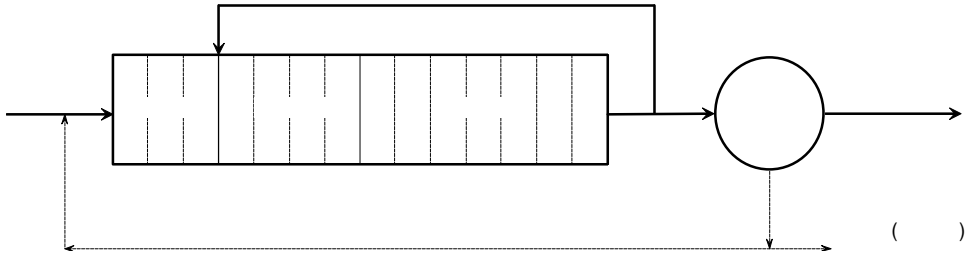
분해에 의해 생성되는 유기물을 탈인조에서의 인 방출시 요구되는 유기물로 사용하는 내생탈질 공정으로써 인의 제거가 유입수의 수질에 영향을 크게 받지 않는다. 그러나 포기조의 운전을 완전 질산화 조건에서 운전하는 경우에는 포기조에서 형성되는 질산성 질소에 의해 탈인조에서 인 방출이 영향을 받기 때문에 이 공정으로 인과 질소를 함께 제거하려면 2차 침전지 다음에 질산화조 및 탈질조를 추가로 설치해야 한다. PAOs의 인 방출은 산소뿐만 아니라 NO_3^- 에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이 공정에서 최종적으로 혐기조에서 방출된 인은 소석회의 주입으로 응집 처리되기 때문에 비용이 많이 들고 운전이 번거롭다.

V. 질소·인 동시 제거 기술

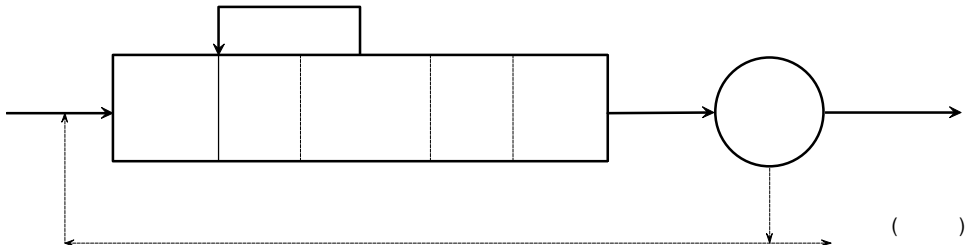
지금까지 우리는 질소와 인의 제거에 관해 생물학적 공정의 원리와 기본 구조에 중점을 두고 살펴보았다. 호기와 혐기 또는 무산소 상태를 교번하는 질소, 인 제거 공정의 유사한 특성상 생물학적 처리 기술 분야에서는 일찍부터 동시 제거 기술들이 많이 개발되었다. 대표적인 공정에는 공정의 배치 형태에 따라 A/O, A_2O , 수정 Bardenpho 및 UCT 공정과 같이 혐기조, 탈질조 및 포기조가 직렬로 연결되는 주류 공정과 PhoStrip공정과 같이 혐기성 탈인조가 폭기조와 병렬로 연결되는 측류 공정이 있다.

< 그림 5 >는 몇 가지 대표적인 질소·인 동시 제거 공정들이다. A_2O (Anaerobic Anoxic Oxidation)공정은 A/O 공정에 탈질을 위한 무산소조를 추가한 것이다. 이 기술의 장점은 인과 질소의 제거가 우수하고 인 제거를 위한 별도의 무기 응집제 사용이 불필요하다. 그러나 운전 조건을 최적화하는 데 어려움이 있고 온도의 영향이 커 우리나라와 같이 기온의 연교차가 큰 경우는 안정적인 운전이 곤란하다. 5단 Bardenpho 공정은 무산소조와 포기조를 하나씩 더 A_2O 공정에 추가하여 5단으로 한 방식인 데, 슬러지의 발생량이 적고 인 함량이 높다는 장점이 있으나 미처리 된 질산염이 침전조에서 혐기조로 반송될 수 있기 때문에 인 방출이 영향을 받을 수 있고 따라서 인의 과잉 섭취를 일으킬 수 있는 잠재력을 감소시킨다. 실제로 이 공정은 1 mg/l 이하의 인을 배출하기는 어려운 것으로 보고되고 있다.

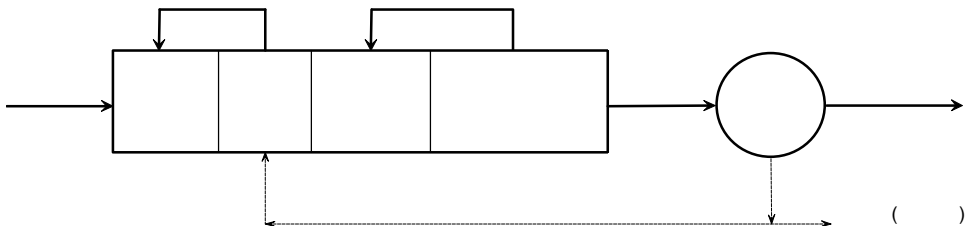
< 그림 5 > 질소·인 동시 제거 공정들
(a) A₂O 공정



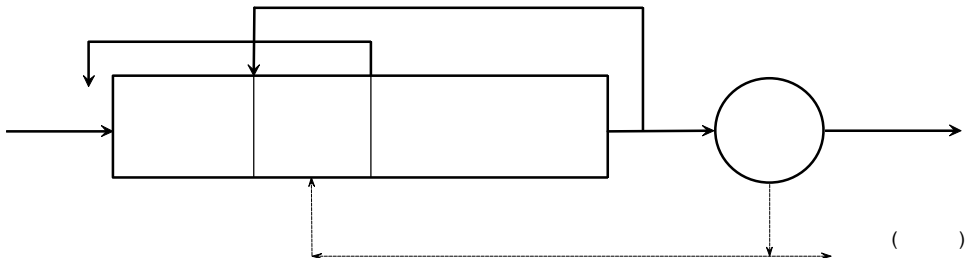
(b) 수정 Bardenpho 공정



(c) UCT 공정



(d) VIP 공정



다음으로 UCT(University of Cape Town) 공정은 앞의 두 공정의 문제점을 개선하기 위해 개발한 것으로 슬러지 반송 지점이 특이하다. 이는 NO_3^- 에 의한 혐기조에서의 인 방출에 미치는 영향을 최소화하기 위한 것이다. 이 기술의 장점은 A_2O 공정보다 효율이 좋은 것이나 내부 순환율의 증가로 운전비가 비싸며 질소의 제거 효율이 떨어지는 것으로 보고되고 있다. 마지막으로 VIP(Virginia Initiative Plant) 공정은 그림 5에 보인 네 가지 기술 중 가장 나중에 개발된 것으로 기본 구조는 UCT와 유사하나 UCT의 무산소조와 포기조가 하나의 포기조로 합쳐진 형식으로 운전상 슬러지의 체류 시간을 줄였다. 따라서 이 공정은 미생물의 인 축적량이 늘어나 타 공정에 비해 인 제거 효율이 높고 반응조의 크기가 비교적 작아 부지 면적이 작은 게 장점이다.

질소·인 동시 제거 공정은 이 외에도 산화구법(Oxidation Ditch), SBR(Sequential Batch Reactor), Bio-denitro 등 수십 가지의 각종 변법들이 개발되어 있다. SBR공법은 하나의 반응조에서 혐기, 호기, 무산소, 침전, 방류 등의 공정을 순서대로 진행하는 기술로 충격 부하에도 강하고 유입수의 유량 변화에도 유연성을 갖추었으며 운전도 자동화가 쉬워 중소규모의 고도 처리 시설로 선호되는 공정이다. 하나의 반응조에서 유기물과 질소, 인이 제거되기 때문에 구조가 간단하고 부지 면적도 적어 여러 가지 측면에서 유리하다. 우리나라에서도 5 ~ 6종의 질소·인 제거 공법들이 자체 개발되어 있지만 그 기본 원리에 있어서는 차이가 없다. 질소·인 제거 공정이 이처럼 다양하게 개발되는 이유는 질소·인 제거가 유입수의 성상이나 지역적 특성에 민감하여 설치 지역마다 설계 인자나 운전 방법이 동일하지 않은 데 연유하는 것으로 보인다. 그러므로 질소·인 고도 처리 공정을 선택할 때는 유입수의 성격과 공정 특성을 비교 검토하고 반드시 Pilot Test를 거치는 것이 필수적인 것으로 판단된다.

VI. 우리 나라 고도 처리 기술의 현황과 전망

96년 처음으로 질소와 인이 규제의 대상이 되면서 우리 나라도 신설되는 처리장의 대부분이 고도 처리 방식으로 설계, 시공되고 있다. < 표 6 >은 98년 4월 현재 고도 처리 공법이 적용된 사례를 정리한 것이다. 표에서 보듯이 주로 선택되고 있는 공법은 SBR 공법이며 국내 기술진이 개발한 공법들도 상당수 실용화되고 있음을 알 수 있다. 용량도 $500 \text{ m}^3/\text{d}$ 에서 $300,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 까지 다양하다. 최근 발주되는 하·폐수처리

장은 질소·인 고도 처리공법으로만 발주되는 경향이 있는데 이는 고도 처리의 필요성이 정부 정책에 적극 반영되고 있음을 보여주는 것이라 하겠다.

< 표 6 > 국내 고도 처리 공법 적용 사례

1998년 4월 현재

No.	지역	용량(m ³ /일) (증설후 용량)	공법	공사비 (백만원)	비 고
1	거진(고성군)	4,500	DNR(대우)	1,320	설계완료('98.07)
2	경안(광주군)	25,000(50,000)	PID(산화구변법)	3,320	설계완료('97.11)
3	도개(구미시)	500(1,000)	SBR+모래여과	500	설계완료('97.11)
4	금성(의성군)	2,600(3,900)	SBR+모래여과	1,252	설계완료('97.07)
5	양양(양양군)	6,000(9,000)	SBR	990	설계중 ('98.07)
6	감포(경주시)	4,000(8,000)	DNR	1,210	설계중 ('98.07)
7	북부(대구시)	57,000	P/L(풍림)	66,111	2차처리(17,000톤/일) 3차처리(57,000톤/일)
8	신천(대구시)	330,000(350,000)	A ₂ O	80,500	기본계획 수립('93)
9	진영(김해시)	12,000(18,000)	VIP	17,966	설계완료('95.04) 시공중
10	양서(양평군)	2,000	OD	1,655	기본설계완료('97.03)
11	강화(인천시)	13,000	OD	25,811	실시설계완료('97.07)
12	지산(대구시)	45,000	A ₂ O+ 약품투입+ 모래여과	38,096	기본설계완료('97.11)
13	수원(수원시)	300,000 (증설분)	4-Stage BNR	128,830	기본설계완료('98.02)
14	굴포천(부천시)	300,000 (증설분)	4-Stage BNR	90,000	실시설계중('98.05)
15	경주(경주시)	69,000	A/O	26,253	가동중
16	화도(남양주)	5,000	DNR	1,523	G-7 시범사업
17	남제주(제주시)	16,000	SBR+모래여과	7,801	'99년 완공예정
18	북제주(제주시)	17,000	SBR+모래여과	8,120	'99년 완공예정
19	성산(제주시)	5,000	SBR	900	설계완료
20	인천국제공항	20,000	SBR+모래여과	37,000	공사착공

현재 환경 산업은 정보 통신 산업과 더불어 21세기에 가장 유망한 사업 분야로 꼽히고 있다. 이를 증명하듯 우리 나라 30대 대기업은 어떤 형태이든 환경 산업에 진출해 있다. 현시점에서 보아 환경 산업 성장 요인으로는 여러 가지가 있겠지만 환경 개선을 요구하는 사회적 압력의 증대와 환경 기초 시설의 신설·증설 확대 등을 들 수 있을 것이다. 질소·인 제거 기술의 도입도 이런 관점에서 이해 될 수 있을 것이다.

1995년에 통상산업부가 발표한 자료에 따르면 첨단 기술 산업을 제외한 제재 산업 중 환경 산업이 향후 5~10년 동안 가장 괄목 할 만한 성장세를 보일 산업으로 지목하였다. 환경 설비 산업의 생산액은 1996~2000년 기간 중 연평균 20.6%씩 늘어날 것으로 추정, 2005년의 생산액은 5조 1,680억원이 될 것으로 전망하고 있다. 최근의 환경 오염 방지 투자비용은, 한국 은행이 발표한 『97년 중 환경 오염 방지 지출 추계 결과』에 따르면 1997년 환경 오염 방지를 위해 정부, 기업, 가계 등 각 경제 주체가 부담한 돈은 모두 8조 5040억원으로 전년의 7조 2394억원보다 17.5% 증가했다. 환경 규제 강화의 영향으로 90년대 중반 급증했던 기업의 환경 투자 사업이 마무리되면서 기업의 지출은 2천억원이 늘어나는데 그쳤으나 하수 처리장 등 기초 환경시설에 대한 정부 지출은 1조원이나 확대되었다. 분야별로는 수질 부문 4조 3463억원으로 절반을 넘고 있다. 환경 산업은 기본적으로 성장 산업이긴 하지만 이 분야에 대한 전문적 지식 부족으로 실패하는 경우도 많다. 그러면 현시점에서 우리가 안고 있는 문제점은 무엇인가?

첫째, 기술의 낙후성이다. < 표 6 >에서 보듯이 국내 업체의 기술들이 실용화되고 있는 사실은 매우 고무적인 일이다. 질소·인 제거 기술은 거의 예외 없이 온도에 민감하고 유입수의 성상에 크게 좌우되는 받는 만큼 우리 나라 기후에 안정적이고 유입수 특성에 알맞으며 성상 변화에도 유연하게 대처할 수 있는 독자적인 기술의 확보가 절실하다. 단적인 예로 우리 나라의 하수는 유기물 대 질소의 비(C/N 비)가 외국(미국)의 하수의 절반 정도로 상대적인 질소의 비율이 높아 외국의 기술을 그대로 도입했을 경우 만족스런 결과를 기대하기 어렵다. 더구나 우리 나라는 여름과 겨울의 기온 차가 커 유입수 수온의 변동폭이 20° C를 넘는다. 이러한 우리의 실정에 적합한 독자적인 질소·인 제거 기술의 개발은 외국 기술의 도입에 따른 경제적 부담 완화의 차원을 넘어 수질 보존의 성패와 직결되는 문제이다. 현재 일부 대기업과 중소 환경 전문 업체에서 고도 처리 기술을 보유하고 있지만 외국 기술의 도입을 통한 경우가 많고 독자적인 개발은 드물다. 우리 나라는 특히 일본과 미국에 대한 기술 의존도가 80% 정도로 높다. 핵심 환경 기술의 수준이 선진국의 절반 정도로 평가되

고 있는 현 국내 기술 수준의 제고가 시급한 과제이다.

둘째, 전문성의 부족이다. 기술의 낙후성과 전문성의 부족은 동전의 앞뒷면과 같은 것이지만 현재 우리의 상황은 급속한 양적 팽창에 비해 기술의 전문성이 절대적으로 부족하다. 환경 기술은 그 특성상 일반성과 특수성을 함께 갖고 있다. 즉, 같은 고도 처리 시설이라도 때와 장소에 따라 각각의 특수성을 갖고 있기 때문에 이를 정확히 분석하고 대처할 수 있는 전문성과 축적된 노하우가 필요한 것이다.

셋째, 환경 업체의 규모가 너무 영세하다는 점이다. 현재 자본금 5억 미만의 군소 업체가 전체의 60%에 달하고 있어 자체 기술 개발의 여력이 절대적으로 부족하다. 최근 들어 정부 당국의 환경 기술 개발에 대한 관심과 지원이 점진적으로 확대되고 있는 것과는 대조적으로 영세한 민간 부문에서 자발적인 R&D 투자는 한계가 있어 보인다. 규모의 영세성은 이밖에도 외국 기술에 대한 무분별한 의존, 신기술 평가·지원 체계의 미흡으로 인해 민간 기술의 사장, 신기술에 대한 정보 부족으로 기존의 낙후 기술을 그대로 사용한다는 점 등 여러 가지의 문제점을 안고 있다.

VII. 맺는 말

지금까지 질소·인 고도처리 기술의 내용과 우리 나라의 현황을 살펴보았다. 종래의 유기물 제거에만 역점이 주어졌던 활성 슬러지 시스템에서 한걸음 더 나아가 질소·인을 함께 처리해야 하는 기술적, 경제적 어려움이 현재 우리 앞에 놓여 있다. 이 문제는 그러나 할 수도 있고 안 할 수도 있는 선택의 문제가 아니라 반드시 해결해야만 하는 중요한 과제로 생각된다. 더 이상의 호소 수질의 악화를 막고 쾌적한 생활 환경을 확보하기 위한 질소·인 고도 처리 시설의 도입은 법적인 규제의 문제를 떠나 생존의 문제로 생각된다. 더 이상 외국 기술에만 의존하던 태도를 버리고 우리의 특수성에 맞는 독자적인 기술의 개발과 노하우의 축적이 시급하다. 현재 우리 나라 하수 처리장의 대부분을 차지하는 표준 활성 슬러지 시스템을 질소·인 제거가 가능한 고도 처리 시스템으로 개조할 수 있는 기술의 개발 또한 기대 된다. 다시 한번 강조하지만 환경 기술은 일반성과 특수성을 함께 갖는 특수한 면이 있어 신기술의 도입은 철저한 사전 분석과 Pilot Test와 같은 현장 검증을 거쳐 이루어 져야한다. 동시에 하드웨어에 부수하는 운영 기술, 즉 소프트웨어 또한 중요한 환경 기술의 한 분야로 인식되어야 할 것이다.

장정희 (환경경영개선팀 수석연구원, chc2000@shinbiro.com)