여재순환형 여과장치에서 여재에 따른 오염물질의 처리

Pollutant Removals according to Media Type at the Filtration Unit with the Circulation of Suspended Media

고연실¹ · 서영교¹ · 이풀잎¹ · 황유훈¹ · 김범수² · 이태진^{1,*}

Yeon Sil Go¹ · Young Gyo Seo¹ · Pul Eip Lee¹ · Yu Hoon Hwang¹ · Bum Su Kim² · Tae Jin Lee^{1,*}

¹서울과학기술대학교 환경공학과 · ²(주)에이치엔텍

¹Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology

²H-En Tech, Yongin-shi, Gyeonggi-do

(Received February 7, 2019; Revised March 4, 2019; Accepted March 5, 2019)

Abstract : The removal efficiencies of SS, T-P, COD_{mn} and T-N were examined using a filtration unit with the circulation of the suspended media. The removal efficiencies of SS, T-P, COD_{mn} and T-N were 90%, 74%, 89% and 15%, respectively, when the circulation rate of the media was 20% of the total media volume. When the surface roughness of the media was increased, the reaction rate constant was 0.024 h⁻¹ to 0.042 h⁻¹ in the case of SS, which was 75% faster than the media without increment of roughness. In the case of COD_{mn}, T-N or T-P, the removal efficiencies were negligible with the regardless of roughness. When iron powder particles were attached to the surface of the filter media, the removal rate of T-P was remarkably improved and about 83% of the initial 5.80 mg/L nitrate was converted to ammonia-nitrogen.

Key Words : Filtration system, Media reforming, Nitrogen removal, Iron particle

요약 : 장치 내부에서 여재가 순환하는 특성을 가진 여과장치를 이용하여 SS, T-P, COD_{mn} 그리고 T-N의 제거율을 살펴보았다. 여재 부피대비 20%의 순환량을 가질 때 SS, T-P, COD_{mn} 그리고 T-N 제거율은 각각 90%, 74%, 89% 그리고 15%로 처리 효율이 가장 뛰어났다. 여재의 표면거칠기를 높게 하여 처리하였을 때 SS의 경우 반응속도상수는 0.024 h⁻¹에서 0.042 h⁻¹로 나타나 기존 여재보다 약 75%의 처리 속도 개선효과가 있었으나 COD_{mn}, T-N 또는 T-P의 경우 그 효과는 미미하였다. 철 분말 입자를 여재 표면에 부착하여 여과장치를 운전하였을 때 T-P의 경우 제거 개선효과가 두드러지게 나타났으며, 초기 5.80 mg/L 질산성 질소의 약 83%가 암모니아성 질소로 전환되었다.

주제어 : 여과장치, 여재개질, 질소제거, 철 분말

1. 서론

수처리에서 보편적으로 사용되는 여재를 충전한 여과장치는 간단한 공정과 운영방법을 가지며, 시설과 운영관리가 저렴하고 다른 시설과의 연계 사용 시 성능이 증가되며 유지관리가 용이하여 다양한 처리 방식에 적용시킬 수 있다고 보고되고 있다.¹⁾ 여과장치는 장치 내 여재(Media)와 공극의 거름작용을 통하여 수중 이물질을 제거하는 기능을 가지는데 과도한 양의 이물질 유입 시 막힘현상(fouling)이 발생되고 그로 인해 여과장치와 여재의 수명이 짧아질 우려가 있어 역세척으로 축적된 물질을 제거하는 방법으로 그 기능을 유지한다.^{2,3)} 그러나 역세척 중에는 연속적으로 여과를 할 수 없으며, 여과 후 발생하는 반송 역세수 내 오염물질 농도가 높아 그에 대한 별도의 처리가 필요한 단점이 있다. 따라서 연속적으로 여과할 수 있고, 여재의 마모율이 낮아 반영구적으로 사용할 수 있어 여재의 재충진이 불필요하며, 역세수의 발생을 최소화할 수 있는 여과장치가 구현되어 보편적으로 사용되는 여과공정을 대체한다면 기존

의 장치가 가지는 운영의 단순성과 경제성에 부가하여 더욱 유용한 여과장치가 될 수 있을 것으로 판단된다.

최근 하수 방류수의 배출 기준이 엄격해짐에 따라 방류수의 수질기준이 더욱 강화되는 추세에 있으며, 특히 맑은 하천 수질을 유지하기 위해 부영양화의 원인이 되는 영양염류인 질소와 인의 기준이 점점 강화되고 있다. 하수 재이용수의 사용률은 최근 들어 급격히 증가하고 있으며, 재이용수의 수질을 음용수 수준까지 고도화하는 연구도 진행되고 있다. 이를 위하여 질소나 인의 고도처리를 위한 방법으로 이온교환법, 생물학적 탈질화, 화학적 탈질화, 역삼투법, 전기투석 방법, 화학첨가제의 사용 등 다양한 방법이 연구되고 있으나^{4,5)} 이 방법의 대부분은 고가의 장비나 화학첨가제가 필요하므로 낮은 농도에서 효과적으로 질소나 인과 같은 영양염류를 처리할 수 있는 현장 적용이 가능한 경제성 있는 처리방법의 개발이 필요하다.

한편 질소의 처리에 있어 빠른 반응속도와 공정의 최소화를 위해 금속을 이용한 화학적 탈질화·탈인 방법 또한 제안된 바 있다. 금속 분말은 질산성 질소(NO₃⁻-N)를 암모니아성 질소(NH₄⁺-N), 아질산성 질소(NO₂⁻-N) 그리고 질소

* Corresponding author E-mail: leetj@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6614 Fax: 02-971-5776

가스(N_2 gas) 등으로 전환시킬 수 있으며 이러한 환원반응을 매개하기 위하여 선택되는 금속은 알루미늄, 철 등이 있다. 알루미늄의 경우 pH 9~10.5에서 질산염의 선택적 감소가 가능하다는 연구가 보고된 바 있으며⁶⁾, 철의 경우 다른 금속에 비해 유해성이 거의 없고 가격 또한 저렴하며 질소나 인을 $FePO_4$ 의 형태로 침전시키거나 철 입자 표면에 흡착하여 제거할 수 있을 뿐만 아니라 1~100 nm의 크기를 가지는 나노 영가철(Nanoscale Zero-Valent Iron, NZVI)을 사용하면 높은 표면적으로 인해 높은 질소 처리효율을 보인다는 연구결과도 발표된 바 있다.⁷⁻¹²⁾ 그러나 나노 영가철을 제조하는 데 따른 비용의 최소화 및 사용 후 장치에서 회수 방법 등에 대한 연구가 추가적으로 필요하다. 따라서 환원력을 제공하는 측면에서 나노 영가철보다 기능은 다소 미흡할 수 있으나 대체할 만한 재료로서 가공되지 않은 철 분말 타입의 입자는 나노 영가철의 하나의 대안이 될 수 있다고 판단된다.

본 연구에서는 하수 재이용수의 고순도처리를 위해 역세척 과정 없이 연속적으로 여과작용이 가능한 여과장치를 구현하여 일반적으로 사용되고 있는 여과장치의 운영개선 방안을 도출하여 실무적으로 도움이 될 수 있는 자료를 제시하고자 하였다. 이와 더불어 여재를 개질하는 방법으로 여재의 표면거칠기를 높이거나 철 분말입자로 피복하는 과정을 통해 2차 처리수의 오염물질 처리효율을 측정하여 입자성 물질 제거와 더불어 질소나 인의 제거 가능성도 살펴 보았다. 따라서 본 연구는 효율적인 여과장치의 운전방법과 표면개질한 여재의 사용에 따른 오염물질의 처리양상을 제공하여 타 연구자들이 참고할 만한 기초자료를 제공하는 데 목적이 있다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 여과장치

실험에 사용한 여재순환형 여과장치의 모식도는 Fig. 1과 같다. 여재순환형 여과장치는 지름 13 cm의 원통형 반응기로 높이는 30 cm로 구성되었다. 반응기 중심에 회전이 가능한 스크루가 장착되었으며 반응기에 충전되는 PP (Polypropylene) 재질의 여재는 반응기 총 체적의 60% (v/v) 정도 채운 후 하단으로부터 유입수를 주입하여 상단으로 하수를 흘려 오염물질을 제거하도록 장치되었다. 반응기 내부의 스크루는 모터에 의해 회전하도록 하였으며 스크루의 회전을 통해 반응기 내부에 충전된 상단부 여재는 물리적으로 스크루를 따라 하단부로 이송되고 이에 따라 반응기 내부의 여재는 상단에서 하단으로 스크루를 통해 순환하게 된다. 스크루에 의해 상단의 여재가 하단으로 강제 이송되는 동안 여재에 붙어 있던 입자성 물질은 여재와 여재 또는 여재와 스크루의 마찰을 통하여 여재로부터 탈리되어 하단부에 중력 침전되어 쌓이게 된다. 스크루 윗부분의 스크러버 암은 상단에서 여재를 내부 원통으로 모아서 아랫부분으로 내려 보내는 역할

Fig. 1. Schematic diagram of the filtration unit with the circulation of the suspended media.

을 하게 된다. 반응기 내부의 여재가 순환되는 속도는 상단에서 하단으로 이송되는 여재의 부피에 따라 달라지게 되며 여재의 순환속도를 조절하기 위해 수위 조절기와 유출수를 이용하여 여재순환형 여과장치의 순환속도를 조절하였다. 유출수를 일시적으로 막게 되면 수위가 상승하면서 여재도 같이 부상하게 되고 부상되는 높이는 수위조절기에 의해 제어되었다. 부상된 여재는 유출수를 개방하더라도 일시적으로 부상되어 있게 되며 이때 스크러버 암이 부상된 여재를 중심부로 모아 여재를 스크루로 이송하여 하단부로 이송하는 방법으로 여재는 여재순환형 여과장치 내에서 원활하게 순환하게 된다. 여재의 순환속도는 부상하는 여재의 높이, 즉, 수위조절기의 높이에 의해 달라지게 되고 이에 따라 여과처리효율도 다양하게 나타나게 될 것으로 판단하였다. 여재순환형 여과장치의 유효부피로부터 산정된 하수의 체류시간은 11분이었으며 유입수 유량은 191.67 mL/min으로 실험을 진행하였다. 여재가 순환하는 여과장치의 효율성을 비교하기 위해 같은 조건에서 여재를 순환하지 않는 상태로 여과장치를 구동하여 그 결과를 여재순환형 여과장치와 비교 검토하였다.

2.2. 여재

본 실험에 사용한 여재는 플라스틱의 원료가 되는 PP 소재의 지름 약 3 mm의 구형 여재로 비중이 0.89~0.92 g/cm³이기 때문에 물보다 비중이 낮아 쉽게 수면에 부유하게 된다. 원재료의 여재의 표면 조도(roughness)는 0.14 μ m이었으며, 부유물질과 유기물의 흡착능을 개선하기 위해 여재의 표면을 Grinder (Sand Paper 150)로 물리적인 표면 개질을 거쳐 여재 표면에 굴곡을 더 깊게 만들어 기존의 여재보다 오염물질의 제거효율을 증가시킬 수 있도록 유도하였다. 철을 이

Fig. 2. Removal efficiencies of SS (graph a), COD_{mn} (graph b), T-P (graph c) and T-N (graph d) according to circulation ratio of the media in the filtration unit. Arrows on the top of the graph represent the optimum circulation ratio of the media.

용한 여재 표면 개질은 PP 재질의 여재 표면에 철 분말입자(Junsei, Iron reduced, Fe^{2+})를 부착하여 사용하였다. 표면 개질 방법 적용 시 철은 여재 1 g당 평균 10.3 mg씩 부착하였다. 철을 피복하기 위해 사용한 분말 입자의 평균입도는 $212 \mu m$ 이었으며, 비중은 $7.86 g/cm^3$ 이었다.

2.3. 실험 방법

실험에 사용한 하수는 합성폐수로, 하수 2차 처리수 및 하천 원수의 농도를 참고하여 Table 1과 같이 조성하였으며¹³⁻¹⁷, 각 조건에 따라 유입수 및 유출수를 채취하여 SS (Suspended Solid), T-N (Total Nitrogen), T-P (Total Phosphate) 그리고 COD_{mn} (Chemical Oxygen Demand)를 수질오염공정시험법에¹⁸ 따라 분석하였다.

또한 채취된 시료의 질소화합물의 농도는 IC (Ion Chromatography, 761 Compact IC Set, Metrohm)로 측정하였다. Anion eluent는 1.8 mM Na_2CO_3 와 1.7 mM $NaHCO_3$, Cation eluent는 2 mM HNO_3 를 사용하였다. 표면의 굴곡을 확인하기 위해서 광학현미경(Motic, BA410E)과 표면거칠기 측정기(Mitutoyo, SJ-301)를 사용하였다. 생체량 분석을 위해서는 ATP (Adenosine Tri-Phosphate) Assay Kit (BioMAX, #BM-ATP-100)를 사용하였다.

시료의 분석을 통해 도출된 농도의 변화는 Eq. 1에 제시

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Element	Content (mg/L)
Clay (as NTU, SS)	20
Glucose (as COD)	25
NH_4Cl (as N)	1.5
KNO_3 (as N)	1.5
K_2HPO_4 (as P)	0.1
KH_2PO_4 (as P)	0.1
$KHCO_3$ (as HCO_3^-)	366
Nutrient Solution*	1 ml/L

* The Nutrient Solution contains per liter: 9 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 6 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 1.5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 6.5 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 1.7 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.1 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 1.9 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 6.5 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 0.1 g H_3BO_3 , 0.6 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, 1 g Yeast Extract

되는 바와 같이 일차반응식을 이용하여 회귀분석하였다.

$$C = C_0 \cdot \exp(-bt) \quad (1)$$

위 식에서 C는 유출수의 농도, C_0 는 초기 농도값, b는 반응속도 상수(hr^{-1}), t는 반응시간(hr)을 의미한다. 결과 값의 회귀분석을 위하여 SigmaPlot 10.0 (SPSS Science, UK)을 이용하였다.

Fig. 3. Surface image of the media without and with reforming process (Microscope image, $\times 100$). (a): Surface roughness $0.14 \mu\text{m}$ (control), (b): Surface roughness $2.23 \mu\text{m}$ (roughness reformed media), (c): Surface roughness $0.14 \mu\text{m} + \text{iron powder}$ (iron reformed media).

3. 결과 및 고찰

3.1. 여재순환형 여과장치 내 여재의 순환속도의 산정

본 실험에서 사용한 여재순환형 여과장치는 반응기 내부에 장착된 스크루에 의해 여재가 내부에서 순환되고 이 과정에서 여재에 부착된 입자성 물질들이 탈리되어 침전 제거되므로 내부의 스크루의 회전에 따라 여재의 내부순환량이 달라지게 되고, 이에 따라 오염물질의 제거효율이 다르게 나타날 수 있다고 판단하였다. 여재의 내부순환량에 따른 오염물질의 처리효율을 살펴보고자 여재순환형 여과장치에 PP 재질의 여재 전체 부피를 1 Volume (V)으로 가정하였을 때, 스크루의 회전에 의해 반응기 내부에서 여재가 하루 동안 순환되는 부피를 전체부피 대비 0.2 V, 1 V, 그리고 3 V로 각각 조절하여 실험하였다. Fig. 2는 여재순환형 여과장치 내부의 스크루의 회전에 따라 여재가 순환하였을 때 오염물질의 제거효율을 나타낸 그래프이며, 그래프 x-축에 0 V로 표현된 것은 여재의 순환 없이 여재가 고정된 상태에서 여과가 진행되었다는 것을 나타낸다.

Fig. 2에서 나타난 바와 같이 여재가 순환되지 않는 0 V를 제외하고 여재의 순환량이 증가할수록 SS, T-P, COD_{mn}, 그리고 T-N의 제거효율이 낮아지는 것으로 나타났으며, 여재의 순환량이 낮은 0.2 V의 경우 SS, T-P, COD_{mn}, 그리고 T-N의 제거율이 각각 90%, 74%, 89%, 그리고 15%로 가장 높은 제거효율을 보여주었다. 이러한 결과는 여재의 순환량이 많을 경우 순환하는 과정에서 여재가 교란되는 현상이 발생하여 여재에 부착된 오염물질이 유출수에 포함되는 결과가 발생하는 것으로 판단되었고, 여재순환형 여과장치 내 여재의 순환비는 하루에 전체 여재 부피의 20% 정도가 순환되는 것이 가장 적절하다고 판단하였다. 여재순환형 여과장치 내부 스크루의 회전을 멈추고 여재를 제자리에 머무르게 하는 상태인 0 V의 경우, SS 처리효율 64%, T-P 처리효율 28%, COD_{mn} 처리효율 48%, T-N 제거효율 3%로 각 조건 중에서 처리효율이 가장 낮았다. 이는 여재의 순환이 이루어지지 않으면서 여재층에 부착된 물질들이 효과적으로 탈리되지 않음에 따라 폐색이 생기고, 부유물질과 여재가 엉키게 되어 입자의 비중이 증가함에 따라 여재 하단 부분부터 순차적으로 여재층이 붕괴하는 현상으로 나타난

결과이며, 이는 육안으로도 관찰할 수 있었다.

3.2. 여재 표면 개질을 통한 처리효율의 개선 평가

본 실험에서 사용된 여재순환형 여과장치의 오염물질 제거효율을 향상시키기 위한 방편으로 여재순환형 여과장치 내부에 채워진 부유여재의 표면 개질을 실시하였다. 여재의 표면 개질은 두 가지 방법으로 진행하였으며 첫 번째는 여재의 표면거칠기를 더 크게 하여 미생물막이 여재 표면에 효과적으로 형성되도록 하는 것이며, 두 번째는 여재 표면에 철 분말입자를 부착하여 철 분말입자의 산화로 인해 오염물질의 화학적 반응을 매개할 수 있도록 하였다. 화학적 반응의 경우 철이 산화되면서 환원력을 제공하여 질산 이온의 환원을 효과적으로 매개할 수 있도록 조성하는 것이다. 여재 표면의 거칠기는 여재 표면을 물리적으로 그라인딩하여 개질하였으며, 가공(개질)되지 않은 여재의 평균 표면거칠기(Ra)는 $0.14 \mu\text{m}$ 이었고 가공(개질)된 여재의 Ra 값은 $2.23 \mu\text{m}$ 이었다. 철 분말입자를 표면에 부착한 여재는 거칠기 가공하지 않은 여재를 사용하여 여재 표면에 철 분말입자를 부착하였다. Fig. 3은 현미경으로 관찰된 여재의 표면으로 개질된 여재(b)에서 표면의 거칠기가 개선되어 미가공된 여재(a)보다 확연히 굴곡이 생긴 것을 확인할 수 있었으며 철 분말입자를 표면에 부착한 경우(c)도 같은 방법으로 확인하였다.

물리적으로 표면을 거칠게(조도를 증가) 가공한 경우 여과가 진행된 후 미생물막의 형성을 확인하기 위해 여재 표면의 생물막층을 탈리시켜 ATP 값을 측정하였다. 10 mole ATP가 1 g Biomass C¹⁹임을 고려하였을 때 표면 개질하지 않은 여재의 Biomass C는 35.35 g이었고 표면 개질한 여재에서 추출된 생물막층의 Biomass C는 39.17 g이었다. 표면 개질한 여재에서 추출한 생물막층의 ATP가 높게 나타난 것은 표면 부분의 요철부분에 미생물의 형성이 원활하게 되고 여재의 순환에 따른 이동 중에도 표면에 미생물 생체가 더 잘 부착되고 있음을 나타내는 것으로 표면 평균 조도를 $0.14 \mu\text{m}$ 에서 $2.23 \mu\text{m}$ 로 증가시켰을 때 미생물의 생체량은 약 10.8% 증가하였음을 나타낸다.

여재의 표면 조도를 높게 하여 미생물 생체량이 증가하거나 여재 표면에 철 분말입자를 피복한 상태에서 각각 오염

Fig. 4. Variations of SS (graph a), COD_{mn} (graph b), T-P (graph c) and T-N (graph d) with the different average roughness of 0.14 μm , 2.23 μm and 0.14 μm with iron (Fe) reformed media in the filtration unit with the circulation of the suspended media.

물질의 제거 특성을 살펴보기 위해 SS, T-N, T-P, COD_{mn} 의 농도를 측정해 보았다(Fig. 4 참조). 시료의 채취는 1주일 동안 유입수를 여재순환형 여과장치에 흘려 장치가 안정화된 후 시료를 채취하여 분석하였다. Eq. 1을 이용한 회귀분석에서 산출된 반응속도 상수(Rate constant)는 높아질수록 제거속도가 빨라져 같은 시간에 더 많은 오염물질을 처리할 수 있음을 의미한다. SS의 경우 표면 개질한 여재로 반응시켰을 때 반응속도상수는 0.024 h^{-1} 에서 0.042 h^{-1} 로 나타나 기존 여재보다 75%의 처리 속도 개선효과가 나타났으나, COD_{mn} 의 처리효율은 0.016 h^{-1} 에서 0.018 h^{-1} 로 약 12%의 개선효과가 있었다. T-P의 경우 처리효율이 조도가 개질된 여재의 사용에 따라 제거속도가 느려지는 것으로 관찰되었으며 T-N의 경우 제거율이 두 경우 모두 차이가 없이 매우 낮은 것으로 관찰되었다. 이를 통해 SS의 처리에는 거칠기로 여재 표면을 개질한 여재가 효과적이거나 다른 오염물질(COD_{mn} , T-N, T-P)의 처리에 있어서는 그 효과가 미미하다고 판단하였다.

철 분말입자를 여재 표면에 부착하였을 때 오염물질의 제거 양상은 조도에 의한 표면 개질과 상이한 효과가 있음을 확인할 수 있었다. SS의 경우 개질하지 않은 반응속도 상수 값이 0.024 h^{-1} 에서 철 분말입자로 피복한 경우 0.036 h^{-1} 으로 50% 정도의 처리 개선효과가 있었으나 여재 표면거칠기를 조정할 경우보다 속도상수 값으로 판단되는 처리 개선효과는 미미하게 나타났다. COD_{mn} 와 T-N의 경우 가공하지 않은 여재와 철 분말입자를 피복한 경우 모두 오염물질의 처리 개선효과는 미미하게 나타났지만 T-P의 경우 제거

속도 상수 값이 0.051 h^{-1} 에서 0.662 h^{-1} 로 측정되어 T-P의 제거속도가 상당히 개선되는 것으로 나타났다(Fig. 4(c)). 요약해 볼 때 여재 표면의 조도(rough)를 높게 하여 표면거칠기를 증가하였을 때 SS의 제거속도가 증가하는 현상을 확인하였으며, 표면을 철 분말입자로 피복하였을 때 T-P의 제거율이 크게 증가하는 양상이 나타났다. 이는 요철형태의 깊어진 개질된 여재 표면 굴곡에 미생물이 성장하면서 생물막의 형성이 원활하게 진행되었고, 이렇게 부착된 미생물막에 더 많은 부유물질이 흡착되어 SS의 처리효율이 높아졌으며, 이는 ATP 측정으로 생체량의 증가를 확인한 결과와 같다. 철 분말입자의 경우 수중의 용존성 인과 철 분말입자로부터 유래된 철 이온과의 반응에 의해 FePO_4 의 형태로 침전되는 것으로 판단하였으며 이러한 기작은 기존의 연구논문에서 이미 보고된 바 있다.²⁰⁾ T-P와 SS를 제외한 T-N과 COD_{mn} 의 경우 표면 개질을 통한 처리속도 상수 값의 변화는 미미하였다. 회귀분석을 통한 개질된 여재와 개질되지 않은 여재의 처리속도 상수값의 비교결과는 Table 2에 요약하였다.

여재 표면에 철 분말입자를 피복한 경우이거나 철 분말입자가 피복되지 않은 두 경우 모두 T-N의 처리에 있어서 효과는 미미하게 나타났고, 이는 본 실험조건에서 제공된 표면 조도에서 형성된 미생물막으로는 암모니아의 산화와 탈질을 매개할 수 있는 호기성 조건과 혐기성 조건을 형성한다는 것이 어렵다는 것을 의미하며, 철 분말입자를 이용한 여재 표면 피복 역시 화학적 탈질을 기대하기는 어렵다는 것을 확인하였다. 각 경우 질소화합물의 거동을 확인하

Table 2. Removals efficiencies of the pollutants according to the surface roughness of the media in the filtration unit

	Average surface roughness (Ra)	Rate constant (hr ⁻¹)	P-Value	R-squre
SS	0.14 μm	0.024	< 0.0001	0.95
	2.23 μm	0.042	< 0.0001	0.96
	0.14 μm Fe reformed	0.036	< 0.0001	0.90
T-N	0.14 μm	0.002	< 0.0001	0.47
	2.23 μm	0.001	< 0.0001	0.00
	0.14 μm Fe reformed	0.001	< 0.0001	0.00
T-P	0.14 μm	0.051	< 0.0001	0.95
	2.23 μm	0.038	< 0.0001	0.90
	0.14 μm Fe reformed	0.662	< 0.0001	0.99
COD _{mn}	0.14 μm	0.016	< 0.0001	0.70
	2.23 μm	0.018	< 0.0001	0.73
	0.14 μm Fe reformed	0.012	< 0.0001	0.82

※: Regression was accomplished by the Eq. 1 using SigmaPlot 10, SPSS Science, UK

기 위해 수중의 질소화합물의 변화양상을 분석을 통해 파악하였다. Fig. 5는 철 분말입자로 피복된 여재와 피복되지 않은 여재에서 T-N과 질소화합물의 변화 양상을 나타내는 그래프이다. 두 경우 모두 T-N의 전환율은 5% 이내로 초기 농도 대비 반응 후의 농도가 미미하게 변화된 것을 확인할 수 있었다. 주목할 만한 현상은 철 분말입자로 피복되지 않은 여재에서는 24시간의 관찰기간 동안 질소화합물의 변화가 관찰되지 않았으나 철 분말입자가 피복된 여재가 있는 경우 대부분의 질산성 질소가 암모니아성 질소로 전환된 것이다. 철 분말입자로 피복된 여재와 같이 있는 경우(Fig. 5(b)), 초기 5.80 mg/L의 질산성 질소의 약 83%가 암모니아성 질소로 전환되었다. 이는 철 분말입자에서 용출된 철 이온들이 질산성 질소를 질소 가스가 아닌 암모니

아성 질소로 환원시키는 반응이 선호된다는 것을 나타내며 이러한 반응결과는 영가철(Fe⁰)에 의해 질산성 질소가 암모니아성 질소로 환원될 때 자유에너지 값이 -997.71 kJ이고 (Eq. 2) 질소 가스로 전환되었을 때 -423.34 kJ이므로(Eq. 3) 질산성 질소가 암모니아성 질소로 전환되는 것이 선호된다는 기존의 연구결과와^{21,22)} 유사한 결과이다.

Fig. 5. Variations of nitrogenous compound with or without iron (Fe) powder reformed media in a batch experiment, graph a: with iron (Fe) powder reformed media (200 mg of iron powder) and graph b: without iron (Fe) powder reformed media.

4. 결론

본 연구는 하수 2차 처리수 또는 하천 원수에 포함된 오염물질을 여과장치로 처리하였을 때 오염물질의 제거양상을 살펴본 실험으로 여재 표면의 거칠기(roughness)를 증대하거나 철 분말입자로 표면을 피복한 부유성 여재로 충전한 여재순환형 여과장치를 이용하여 SS, T-N, T-P, 그리고 COD_{mn}의 제거 특성을 살펴본 결과 아래와 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 여재순환형 여과장치에서 여재를 순환하였을 때 최적 여재의 순환량은 하루에 총 부유여재 체적 대비 20%로 순환하였을 때 SS, T-P, COD_{mn}, 그리고 T-N의 제거율이 가장 높았으며 이때의 제거율은 각각 90%, 74%, 89% 그리고 15%로 나타났다.

2) 여재 표면의 평균 표면 조도를 높게 하여 오염물질을 처리하였을 때 SS의 경우 반응속도상수는 0.024 h⁻¹에서 0.042 h⁻¹로 나타나 기존 여재보다 약 75%의 처리 속도 개선효과가 있었으나 COD_{mn}, T-N 또는 T-P의 경우 그 효과는 미미하였다. 이는 여재에 요철모양의 굴곡이 생김에 따라 개질되지 않은 여재보다 더 많은 미생물막이 형성되어 부유물질의 처리가 증대되었다고 판단되었으며, ATP 측정으로 생체량의 변화량을 관찰함으로써 그 양상을 확인하였다.

3) SS의 경우 개질하지 않은 여재를 충전한 여재순환형 여과장치의 반응속도 상수값이 0.024 h⁻¹이었으나 철 분말입자로 피복된 여재를 사용한 경우 속도 상수값이 0.036 h⁻¹으로 나타나 약 50% 정도 처리가 개선된 것으로 확인되었다. COD_{mn}와 T-N의 경우 개질하지 않은 여재와 철 분말입자를 피복한 경우 개선효과는 미미하게 나타났지만 T-P의 경우 제거 속도 상수 값이 0.051 h⁻¹에서 0.662 h⁻¹로 측정되어 철 분말입자를 여재 표면에 피복한 경우 T-P의 제거속도가 상당히 개선되는 것으로 나타났다. 따라서 여재순환형 여과장치를 이용한 처리 시 SS만의 처리를 위해서는 표면 개질한 여재를 사용하는 것이 바람직하며, SS와 T-P의 처리를 위해서는 철 분말입자로 피복한 여재를 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

4) 철 분말입자로 피복된 여재와 피복되지 않은 여재에서 T-N의 전환율은 5% 이내로 초기농도 대비 반응 후의 농도변화는 미미하였고, 질소화합물의 거동을 살펴보았을 때 피복되지 않은 여재에서는 질소화합물의 변화가 관찰되지 않았으나 철 분말입자로 피복된 여재의 경우 초기 5.80 mg/L였던 질산성 질소의 약 83%가 암모니아성 질소로 전환되었다. 이는 철 분말입자에서 용출된 철 이온들이 질산성 질소를 질소 가스가 아닌 암모니아성 질소로 환원을 선택한다는 것을 나타낸다.

Acknowledgement

이 연구는 2017년 서울녹색환경지원센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

KSEE

References

- Kim, J., Kim, M. R., Jo, M. C. and Jang, J. G., "Development of water reusing system by using Net3FM (Net Fit Fiber Filter Module)," *J. Environ. Sci. Int.*, **21**(12), 1523~1528(2012).
- Moon, C. H., Lee, Y. J., Ko, Y. S. and Nam, S. H., "An experimental review of backwashing factors on BAC-Sand filter," *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, **25**(2), 227~233(2003).
- Cho, H. G. and Lee, B. H., "Nitrogen removal using continuous backwashing filter," in *Proceedings of the annual meeting of J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju, pp. 125~126(1999).
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T., "Nitrate removal from drinking water-the review," *J. Environ. Eng.*, **123**(4), 371~380(1997).
- Murphy, A. P., "Chemical removal of nitrate from water," *Nature*, **350**(6315), 223(1991).
- Seo, Y. G. and Jung, S. Y., "Separation technologies for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous solution," *Clean Technol.*, **23**(1), 1~14(2017).
- Lim, T. S., Cho, Y. C., Cho, C. H. and Choi, S. I., "A study on enhancement of nitrate removal efficiency using surface-modified zero-valent iron nanoparticles," *J. Environ. Sci. Int.*, **25**(4), 517~524(2016).
- Cheng, I. F., Muftikian, R., Fernando, Q. and Korte, N., "Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron," *Chemosphere*, **35**(11), 2689~2695(1997).
- Choe, S., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y. and Khim, J., "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron," *Chemosphere*, **41**(8), 1307~1311(2000).
- Zhang, Z., Hao, Z., Yang, Y., Zhang, J., Wang, Q. and Xu, X., "Reductive denitrification kinetics of nitrite by zero-valent iron," *Desalination*, **257**(1-3), 158~162(2010).
- Hwang, Y. H., Kim, D. G. and Shin, H. S., "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron," *J. Hazard. Mater.*, **185**(2-3), 1513~1521(2011).
- Hwang, Y. H., Kim, D. G., Ahn, Y. T., Moon, C. M. and Shin, H. S., "Fate of nitrogen species in nitrate reduction by nanoscale zero valent iron and characterization of the reaction kinetics," *Water Sci. Technol.*, **61**(3), 705~712(2010).
- Kim, I. T. and Jung, W. S., "Evaluation of treatment efficiency of river water quality using fiber network medias," *KICT* (2003).
- Yaziz, M. I., Gunting, H., Sapari, N. and Ghazali, A. W., "Variations in rainwater quality from roof catchments," *Water Res.*, **23**(6), 761~765(1989).

15. Kim, M. K., Roh, K. A., Park, S. J., Choi, C. M., Ko, B. G., Yun, S. G. and Lee, J. S., "Assessing effects of farming activities on the water quality in a small agricultural watershed," *Korean J. Environ. Agric.*, **28**(1), 32~37(2009).
16. Kim, C. S., Ko, J. Y., Lee, J. S., Hwang, J. B., Park, S. T. and Kang, H. W., "Screening of nutrient removal hydrophyte and distribution properties of vegetation in tributaries of the west Nakdong river," *Korean J. Environ. Agric.*, **25**(2), 147~156(2006).
17. Kwun, S. K., Lee, K. D., Cho, Y. H., Kim, S. B. and Cheon, G. S., "Early-year performance of the Sihwa constructed wetland for stream water treatment," *J. The Korean Soc. Agric. Eng.*, **47**(1), 93~102(2005).
18. National Institute of Environmental Research, Water Pollution Process Test Method, <http://www.law.go.kr/DRF/lawService.do?OC=jaa806&target=admrul&ID=2100000174530&type=HTML&mobileYn=>, (2018).
19. Tate, K. R. and Jenkinson, D. S., "Adenosine triphosphate (ATP) and microbial biomass in soil: effects of storage at different temperatures and at different moisture levels," *J. Commun. Soil. Sci. Plant Anal.*, **13**(10), 899~908(1982).
20. Voegelin, A., Kaegi, R., Frommer, J., Vantelon, D. and Hug, S. J. "Effect of phosphate, silicate, and Ca on Fe (III)-precipitates formed in aerated Fe (II)-and As (III)-containing water studied by X-ray absorption spectroscopy," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(1), 164~186(2010).
21. Alowitz, M. J. and Scherer, M. M., "Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr (VI) reduction by iron metal," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(3), 299~306(2002).
22. Choe, S. H., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y. and Khim, J., "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron," *Chemosphere*, **41**(8), 1307~1311(2000).