

PF7 무산소-RBC 공정을 이용한 유기물질 및 질소제거

최명섭, 손인식, 정승현¹, 정병곤²

부경대학교 토목공학과, ¹(주)이엔텍 부설연구소,

²군산대학교 환경공학과

1. 서 론

질소성분은 하천이나 호소에 유입되어 조류의 번식을 촉진하고 부영양화를 일으켜 수생 생태계에 악영향을 끼치며, 또한 수중에서 암모니아 형태로 존재하는 질소 성분은 질산화 반응을 일으키는 동안 상당량의 산소를 요구함으로 수중 용존산소를 고갈시키고 유리 암모니아는 수생 생물에 유독성을 일으킨다.

질소의 제거방법에는 크게 파과점 염소처리(Breakpoint Chlorination), 암모니아 스트리핑(Ammonia stripping), 이온교환(Ion Exchange) 등의 물리·화학적 방법과 단백질, 요소와 같은 유기물 형태와 암모니아와 같은 무기물 형태로 존재하는 질소원 중에서 유기질소는 미생물에 의해 암모니아로 분해되고 암모니아는 아질산으로, 아질산은 질산으로 질산화 박테리아에 의해 산화된 후 탈질 박테리아에 의해 질소가스로 제거되는 생물학적 처리방법이 있다. 그러나 암모니아의 질산화 반응에 관여하는 질산화 박테리아는 독립영양미생물(autotrophs)로 탄소계 유기물질을 분해하는 종속영양미생물(heterotrophs)에 비해 세포합성속도와 기질분해속도가 크게 낮아 경쟁적으로 하위에 있으므로(Nijhof, M., and Bovendeur, J, 1990), 부유성장법보다는 일정 매디아에 질산화 박테리아를 부착시킨 침적여상(submerged filter), 살수여상(trickling filter), 회전원판법(rotating biological contactors; RBC) 등의 생물막 공법이 흔히 이용되고 있다. 생물막공법은 부유성장공법에 비해 높은 슬러지 체류시간(sludge retention time; SRT)을 유지할 수 있기 때문에 기질의 부하변동에 강하며, 높은 처리효율, 운전관리의 용이함, 슬러지 발생량이 적다는 장점을 가지고 있어 성공적으로 사용되고 있으며, 최근에 총질소가 배출수 규제항목으로 지정됨에 따라 활발한 연구가 수행중이다.

생물학적 질소 제거공법 중 특허화 된 A/O 및 Bardenpho 공정은 무산소와 호기성 반응조를 조합한 단일슬러지 부유성장 처리공정으로 우리 나라에서 많이 사용되고 있는데, 단일슬러지 처리공정의 경우 분리식 슬러지 처리 공정에 비해 탈질율이 상당히 저조한 것으로 알려져 있다(Metcalf and Eddy, 1991). 이러한 원인으로는 호기성 반응조에서 무산소 반응조로의 내부순환시 용존산소에 의한 탈질율의 저하와 부하변동에 따른 질산화율의 저하 등에 기인한 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 비교적 긴 SRT를 유지할 수 있고, 부하변동에 강하며, 높은 처리효율 및 적은 슬러지 발생량으로 운전관리가 용이한 회전원판법과 무산소 반응조를 조합하여 도시하수 중의 유기물질 및 질소를 동시 제거할 수 있는 무산소-RBC 고도하수처리 공정을 개발하기 위하여 합성폐수를 이용하여 부하변화에 따른 질소제거 특성을

고찰하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 아크릴을 이용하여 무산소-RBC 반응조 형태로 만들었으며, 반응기 본체의 규격은 무산소조의 경우 $25^W \times 25^L \times 20^H$ cm, 유효용적 약 9 l였으며, RBC 반응조의 경우 $25^W \times 75^L \times 20^H$ cm, 유효용적 약 28 l, 침전조는 $25^W \times 25^L \times 30^H$ cm, 유효용적 약 15 l로 제작하여 20℃ 항온실에 설치하였다.

무산조 상부에는 반응조 내 슬러지의 교반을 위해 20 rpm의 교반장치를 부착하였으며, 슬러지의 RBC 반응조로의 유실을 방지하기 위하여 방해판을 설치하였다. RBC 반응조의 회전 원판은 $\Phi 20$ cm, 두께 2 mm의 아크릴을 이용하였으며, 미생물의 부착을 위하여 표면처리를 하여 45 % 침적시켰다. 회전원판은 총 54개였으며, 미생물 부착 가능 표면적은 약 3.0 m²이었고, 회전속도는 10rpm으로 하였다. 합성폐수, 내부반송 및 슬러지 반송수는 미량조절펌프(IPC peristaltic pump, IPC-8 ;Masterflux, 7520-47)를 이용하여 혼합조로 이송하여 자연유하방식으로 무산소조에 유입시켰다

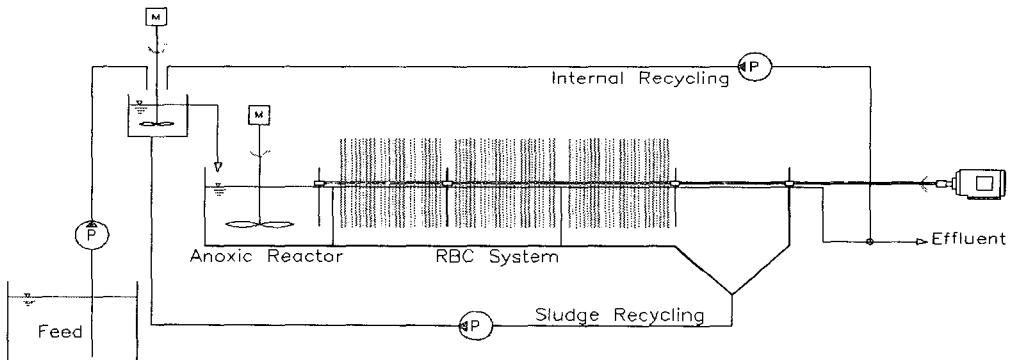


Fig. 1. Schematic flow of the experimental apparatus.

2.2. 시료의 조제 및 분석 방법

1) 합성 폐수의 조성

실험에 사용한 시료는 인공합성폐수로서 조성은 $C_6H_{12}O_6$, 240 mg/l; $(NH_4)_2SO_4$, 190 mg/l; $NaHCO_3$, 250 mg/l; Na_2HPO_4 , 50 mg/l, 농축 미소 영양염(단위 : mg/l) 용액 [H_3BO_4 , 50; $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 2000; $ZnCl_2$, 50; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, 500; $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 90; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 80; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 50; $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 50; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 2,000; Na_2SeO_3 , 100; EDTA, 1800 mg/l; HCl(30 %), 1 ml/l], 0.1 ml/l를 수도물에 주입하여 매일 조제하였다.

2) 식종 미생물

본 실험에 사용한 식종 미생물은 무산소조의 경우 하수종말처리장의 반송슬러지를 이용하여 약 4,000 mg/l 되게 채웠으며, RBC 반응조의 경우 포기조 미생물을 채취하여 반

용조에 채우고 상기 2.1의 인공합성폐수 주입량을 늘려가며 약 60일간 부착 및 순치시켰다.

3) 시료 채취 및 수질 분석

본 실험의 분석은 유입수에 대하여 pH, TCOD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 를 분석하였으며, 유출수에 대하여 SCOD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, TSS, VSS, 알칼리도를 Standard Methods에 의해 분석하였다.

2.3. 실험방법

1) 부하변화에 따른 처리 특성 실험

COD 및 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도를 각각 250 및 40 mg/ℓ 인 인조합성폐수의 유입량을 늘려가며 실험 Exp. I ~ IV단계에 부가된 유기물질 및 질소 부하량은 Table 1과 같으며, 모든 단계에서 슬러지 순환 및 내부순환은 유입수 유량에 대하여 각각 100 및 200 %로 하였고, 각 단계에서의 운전기간은 정상상태가 10일 이상 될 때까지 운전하였다.

Table 1. Conditions of each experimental

Item	Loading rate(g/ℓ -day)	
	COD	$\text{NH}_4^+\text{-N}$
Exp. I	0.26	0.041
Exp. II	0.33	0.052
Exp. III	0.51	0.080
Exp. IV	0.76	0.119

2) 내부순환 변화에 따른 처리 특성

2.3.1의 Exp. III의 부하조건에서 내부 반송율을 100, 200(Exp. III), 250 및 300 %로 조정하여 실험을 수행하였다.

3) COD 부하 변화에 따른 처리 특성

2.3.1의 Exp. III(COD/N=6.33)의 용적 부하량 0.51 g COD/ℓ -day 및 0.080 g $\text{NH}_4^+\text{-N}$ / ℓ -day의 조건에서 COD 용적부하량을 약 0.30(COD/N=3.86) 및 0.20(COD/N=2.48) g COD/ℓ -day로 조정하여 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부하변화에 따른 제거 특성

유기물질 및 암모니아성 질소 부하변화에 따른 제거 특성을 평가하기 위하여 COD 및 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도를 각각 약 240 및 40 mg/ℓ 로 유지하면서 유입 유량을 증가시켜 Exp. I ~ IV의 4단계로 실험을 수행하였다. 부하율이 증가함에 따라 유출수 중의 COD 및 질소 농도 모두가 다소 증가하는 경향을 나타내고 있었다. COD 및 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 의 경우 실험

조건 변화시마다 비교적 높은 농도를 나타내었으나 이후 빠른 속도로 정상상태에 도달하였으며, NO_2^- -N 및 NO_3^- -N의 경우 COD 및 NH_4^+ -N에 비해 부하량 증가에 따른 농도변화는 크지 않은 것으로 나타났다.

Exp. I ~ IV의 유출수 중의 COD농도는 평균 2.87~8.28 mg/l로서 96.7~98.8 %의 높은 제거율을 나타내었으며, 유출수 중의 NH_4^+ -N의 농도 역시 평균 0.46~3.00 mg/l로서 부하량 증가에도 불구하고 92.5~98.8 %의 높은 질산화율을 보였다. 유출수 중의 NO_2^- -N 및 NO_3^- -N농도를 측정한 결과 각각 평균 0.17~0.95 mg/l 및 0.42~5.54 mg/l의 범위로 나타났으며, 이 때 탈질화율을 계산해 보면 평균 76.2~88.0 %로 부하량이 증가함에 따라 탈질화율이 감소하는 경향을 보였다. 부하량의 증가에 따른 유기물질 제거율, 질산화율 및 탈질화율이 모두 감소하는 경향을 나타내는 것으로 나타났는데, 부하량 증가가 유기물질 제거율 및 질산화율보다는 탈질화율에 영향을 더 크게 미치는 것으로 나타났다.

3.2. 부하변화에 따른 RBC 유입 특성

Exp. I의 경우 RBC 반응조로 유입된 COD 농도 및 표면적 부하율은 평균 25.8 mg/l 및 1.30 g COD/m²-day였으며, NH_4^+ -N 농도 및 표면적 부하율은 평균 6.20 mg/l 및 0.312 g NH_4^+ -N/m²-day였으며, Exp. II, III 및 IV의 경우 RBC 반응조로 유입된 COD 농도는 각각 평균 33.0, 36.28 및 40.68 mg/l였으며, 이 때 표면적 부하율은 각각 평균 2.16, 3.59 및 6.01 g COD/m²-day였다. 그리고, Exp. II, III 및 IV의 경우 RBC 반응조로 유입된 NH_4^+ -N 농도는 각각 평균 9.06, 10.51 및 11.35 mg/l였으며, 이 때 표면적 부하율은 각각 평균 0.585, 1.039 및 1.677 g NH_4^+ -N/m²-day였다. 유입 용적 부하량이 증가함에 따라 RBC 반응조에 부가되는 COD 및 NH_4^+ -N의 표면적 부하율은 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, NO_2^- -N 및 NO_3^- -N는 무산조에 거의 전부 제거되고 있는 것으로 나타났다.

한편, 무산조에서 제거되는 COD는 유입량에 대하여 약 56~68 %가 제거되었는데 용적 부하량이 증가함에 따라 제거율이 감소하는 경향을 나타내었으며, 무산조에서 제거되는 NH_4^+ -N 역시 COD 제거와 유사하게 용적 부하량이 증가함에 따라 제거율이 감소하는 경향을 나타내었지만 그 양은 유입량에 대해 약 15 % 이하로 COD 제거량에 비해 상당히 낮게 나타나는 것으로 보아 무산조에서의 암모니아의 산화가 일부 일어나기는 하지만 탈질화가 우세한 것으로 나타났다.

암모니아성 질소의 생물학적 제거 방법인 질산화-탈질화 공정에서 중요한 환경인자 중의 하나가 COD/N 비인데, 이러한 탈질에 요구되는 이론적인 COD/N 비는, 질산성 질소의 경우(NO_3^- -N → N₂) 2.86 g COD/g N, 아질산성 질소의 경우(NO_2^- -N → N₂)는 1.71 g COD/g N으로 보고되고 있다(U. S. EPA, Manual, 1993). 무산소조에서의 용적 부하량의 증가에 따른 COD 제거율이 감소하는 정도의 차이는 NH_4^+ -N의 용적 부하량의 증가함에 따라 질산화율이 감소함에 따라 탈질화에 요구되는 탄소원의 감소량과 거의 일치하는 값으로 계산되었다.

또한, 고농도 암모니아 함유폐수 질산화 연구에서 암모니아성 질소의 유입수 농도 345

mg $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell$ 에서 표면적 부하율 4.9 g $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{m}^2\text{-day}$ 이상에서, RBC 시스템에서 아질산성 질소($\text{NO}_2^-\text{-N}$)가 축적되는 것으로 보고하였는데(남궁 완, 1990) 본 연구에서는 최대 암모니아 표면적 부하율이 1.677 g $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{m}^2\text{-day}$ 로 그의 연구에서보다 매우 낮았으며 무산소조에서 원활한 탈질화가 일어나 RBC 반응조에서 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 및 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 축적이 일어나지 않은 것으로 판단된다.

3.3. 내부 반송이 질소제거에 미치는 영향

반송율을 유입유량에 대해 약 6배까지 증가시킴에 따라 고농도의 질소를 함유한 유입수의 희석 효과에 의해 탈질율이 약 30 % 정도 향상되었다고 하였다(배재호, 김상근, 장현식, 이동욱, 1999). 따라서, 본 연구에서도 내부 반송율의 증가에 따른 탈질화에 대한 영향을 고찰하기 위하여 Exp.Ⅲ(내부순환율 200 %)의 용적 부하량 0.51 g $\text{COD}/\ell\text{-day}$ 및 0.080 g $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell\text{-day}$ 에서 내부 반송율을 100, 250 및 300 %로 변화시켜 보았다. 그 결과 내부 반송율의 증가가 COD 제거율 및 질산화율에는 거의 영향을 미치지 못했으며, 탈질율도 내부 반송율을 300 %까지 증가시켰으나 100 %에 비하여 유출수 중의 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도가 다소 감소하여 약 3.7 %만이 증가하였을 뿐이었으며, 그 증가폭도 내부 반송율 200 % 이상에서는 매우 미미하게 나타났다. 이러한 결과는 배 등의 연구와 상이한 결과인데, 이는 그들이 수행한 대상폐수는 고농도의 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 를 포함한 침출수로서 본 연구에서보다 질소 부하량이 매우 높아 희석에 의한 충격부하의 감소로 내부 반송율이 질산화 및 탈질에 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. 따라서, 본 연구의 무산소-RBC 공정에서 적정 내부 반송율은 약 200 %가 적당할 것으로 판단되었다.

3.4. 유기물 부하가 질소제거에 미치는 영향

Exp. Ⅲ($\text{COD}/\text{N}=6.33$)의 용적 부하량 0.51 g $\text{COD}/\ell\text{-day}$ 및 0.080 g $\text{NH}_4^+\text{-N}/\ell\text{-day}$ 의 조건에서 COD 용적부하량을 약 0.30($\text{COD}/\text{N}=3.86$) 및 0.20($\text{COD}/\text{N}=2.48$) g $\text{COD}/\ell\text{-day}$ 으로 조정하여 실험을 수행하였다. 그 결과 유입 COD 부하량이 감소함에 따라 즉, COD/N 비가 감소함에 따라 COD 및 질산화율은 거의 변화하지 않았으나, 탈질화율은 COD 용적부하량을 약 0.30 g $\text{COD}/\ell\text{-day}$ 까지는 거의 변화 없이 약 80 %의 탈질소화율을 보였으나, 0.20 g $\text{COD}/\ell\text{-day}$ 에서는 약 62.7 %로 크게 감소하는 것으로 나타났으며, 유출수 중의 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 의 농도는 급격히 증가하였다. 이러한 원인은 여러 연구자들이 보고한 질산화-탈질소화 공정에서 COD/N 비가 매우 중요하며 탈질을 위한 가용 유기물질의 결핍은 탈질율을 감소시킨다는 결과와 일치하였다.

한편, Hanaki 등은 거의 대부분의 폐수는 유기물질과 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 이 혼합되어 있으므로 종속영양미생물과 질산화박테리아의 동시적 공존이 필수적이며 종속영양미생물이 질산화박테리아에 비해 기질이용 및 세포합성속도가 빠르기 때문에 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 제거시 유기물질의 질산화에 대한 저해 영향을 고려해야 한다고 보고하였는데, 본 연구에서도 COD 부하량이 감소함에 따라 탈질소화율은 감소하였으나 질산화율은 COD 부하량이 감소함에 따라 Exp. Ⅲ(94.5 %)에서보다 미미하나마 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

도시하수 중의 유기물질 및 질소를 동시 제거할 수 있는 무산소-RBC 고도하수처리 공정을 개발하기 위하여 본 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용적 부하율이 증가함에 따라 유출수 중의 COD 및 질소 농도 모두가 다소 증가하는 경향을 나타내고 있었으며, NO_2^- -N 및 NO_3^- -N의 경우 COD 및 NH_4^+ -N에 비해 부하량 증가에 따른 농도변화는 크지 않은 것으로 나타났다.
2. 유출수 중의 COD 제거율 및 질산화율은 용적 부하율이 증가함에도 불구하고 각각 96.7~98.8 % 및 92.5~98.8 %로 매우 높게 나타났으나, 탈질화율은 76.2~88.0 %로 부하량이 증가함에 따라 탈질화율이 감소하는 경향을 보여 부하량 증가가 COD 제거율 및 질산화율보다는 탈질화율에 영향을 더 크게 미친다는 것을 알 수 있었다.
3. RBC 반응조에 부가되는 COD 및 NH_4^+ -N 표면적 부하를 측정된 결과 용적 부하율이 증가함에 따라 각각 0.13~6.01 g COD/ m^2 -day 및 0.312~1.677 g NH_4^+ -N/ m^2 -day의 범위로 증가하였으나, RBC 반응조에서의 질산화율은 90 %이상이므로 매우 높게 나타났다.
4. 내부 반응율의 증가가 COD 제거율 및 질산화율에는 거의 영향을 미치지 못했으며, 탈질소화율은 미미하게나마 증가하였으나 내부 반응율 200 % 이상에서는 거의 변화가 없었다.
5. 유입 COD 부하량이 감소함에 따라 즉, COD/N비가 감소함에 따라 COD 및 질산화율은 거의 변화하지 않았으나, 탈질화율은 COD 용적부하량을 약 0.20(COD/N=2.48) g COD/ ℓ -day 에서 약 62.7 %로 크게 감소하였다.

참 고 문 헌

- Nijhof, M., and Bovendeur, J., 1990, Fixed Film Nitrification Characteristics in Sea Water Recirculation Fish Culture Systems, *J. Aquaculture*, 87(1990).
- 남궁 완, 1990, 회전 원판을 이용한 고농도 암모니아 폐수처리 가능성, *대한상하수도 학회지*, 4(1), 35~42.
- 이석모, 김도희, 송교욱, 1992, 순환여과식 양식장의 암모니아 제거를 위한 최적 수리학적 부하, *한국수산학회지* 25(3), 176~180.
- 장영진, 유성규, 1988, 순환여과 사육시스템에 의한 해산어류의 고밀도 양식가능성, *한국양식학회지*, 1(1), 13~24.
- Metcalf and Eddy, Inc., 1991 *Wastewater Engineering : Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York.
- APHA, AWWA, WPCF, 1992 *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 15th Ed., APHA, AWWA, WPCF.
- Antonie, R. L., 1976 *Fixed Biological Surface-Wastewater Treatment, The Rotating Biological Contactor*, CRC Press Inc., Cleveland. Ohio.
- Lue-Hing, C., 1976 Biological nitrification of sludge supernatant by rotating disks, *J. Water Poll. Control Fed.*, 48, 25.

U. S. EPA, Manual, 1993 ; Nitrogen Control, EPA/625/R-93/010.

배재호, 김상근, 장현식, 이동욱, 1999, 매립지 침출수의 암모니아성 질소 및 유기물질 제거-III. COD/N비가 탈질에 미치는 영향 및 질소 제거효율, 대한환경공학회지, 21(1), 159~169.

박영규, 이철희, 이병대, 1995, 내부순환을 포함한 Anoxic-Oxic-Anoxic-Oxic 공정에서 질소제거를 위한 이론적 고찰, 대한환경공학회지, 17(9), 873~885.

차수길, 2003, Cellulose triacetate 포괄 고정화 담체를 이용한 고도하수처리, 부경대학교 대학원 박사학위논문.

Hanaki, K., Wantawin, C., Ohgaki, S., 1990a, Effect of the Activity of Heterotrophs on Nitrification in the Suspended-Growth Reactor, Wat. Res., 24(3), 289~296.

Hanaki, K., Wantawin, C., Ohgaki, S., 1990b, Nitrification at Low Levels of Dissolved Oxygen with and without Organic Loading in a Suspended-Growth Reactor, Wat. Res., 24(3), 297~302.