浮上媒質을 利用한 廢水의 嫌氣性 脫窒化에 관한 硏究

玉三福 /한양대학교 공과대학 박사과정

序 論

廢水處理工法中 처리효과면에서 볼 때 活性汚泥法은 폐수를 계속 공급해 주면서 포기(Aeration)를 계속하여 각종의 호기성 미생물을 증식시킨다. 이 호기성 미생물이 폐수내에 浮遊하면서 폐수내에 포함된 각종 유기물을 吸收하고, 또 曝氣에 의하여 공급된 산소에 의해 成長하면서 폐수를 淨化하는 장치이다.(鄭遇喆外, 1983).

그러나 活性汚泥法은 운전조작상 여러가지 要因들에 의한 Bulking, Sludge 浮上, 부패현상, Disintegration등의 장애요인이 있으며, 오니반송에 따른 많은 어려운 점들이 내포되어 있다. (中鹽眞臺夫, 1980 : 洞澤 勇外, 1982).

이러한 活性汚泥法의 단점을 보완하기 위해 附着性微生物을 이용한 살수여상법, 침적여상법, 회전원판법등 여러가지 생물학적 처리방법이 考案되었다.(洞澤 勇外, 1982)

附着性 微生物을 이용한 처리법에서 일어날 수 있는 空隙의 閉鎖, 汚泥引出, 凍結등의 난점(洞澤 勇外, 1982 : R.L.Antonie, 1975)을 해결하면서 폐수와 活性微生物이 충분히 접촉할 수 있도록 S.R.T를 길게해 주고 처리후 固液分離가 잘 되도록 附着性 微生物을 통한 方法이 많이 연구되고 있다.(梁秉洙, 1986 : J.S.Jeris et al, 1975).

Anaerobic Filter는 1876년 英國에서 처음 都市下水處理에 사용되었고, 1968년 이후부터 많은 연구진에 의해 본격적인 硏究가 시작되었다. (J.C.Young et al : 1969).

生物學的 脫窒化에 浮上式 反應器를 적용하여 浮上媒質을 충진한 反應器에 폐수를 上向流式으로 흐르게하여 충내를 통하면서 매질에 증식한 菌體를 이용하여 폐수의 脫窒을 행하는 연구가 진행되고 있으며(Narjari N.K. et al., 1984 : J.S. Jeris et al., 1975), 原子力 發電所 廢水와 가정하수의 脫窒(P.F.Cooper et al., 1981)에 利用되었다.

또한 脫窒生物膜에서의 pH에 대한 영향(E. Arvin et al., 1982), 脫窒과 Alkalinity 와의 관계(J.S.Jeris et al., 1975), 몰리브덴과 셀렌을 첨가할 때의 脫窒效果에 대하여 연구한 바가 있다.(T.Chakrabarti et al., 1983).

Bio-film 반응기에서 反應-擴散過程과 Pilot Scale로서 액체내의 침투제한이 기질농도비에 따라 변한다고 보고한 바도 있으며(M.Denac et al., 1983), 그리고 생물학적 脫窒過程을 보다 效果的으로 設計·運轉하기 위해서 Kinetic 방정식을 제안한 보고도 있다. (Lawrence, A. W. et al., 1969).

반응기내의 매질을 浮上시키는데 요구되는 動力費를 보다 절감시키기 위해 Upflow Anaerobic

Sludge Blanket Reactor가 제시된 적도 있다. (G. Lettiga et al., 1983).

따라서 本 硏究는 물보다 비중이 작은 媒質을 利用하여 동력을 排除한 嫌氣性 다단식 반응기를 사용하여 장기적인 목표에서의 하천이나 호소의 수질을 개선하기 위하여 富營養化, 수중식물성장 촉진, Algae Bloom, 맛 냄새등의 문제(R.K. Dart et al., 1980: R.W.Benninger)를 야기하는 窒素의 除去를 目的으로한 生物學的 脫窒實驗의 자료를 정리하고자 하였다.

실험장치 및 방법

實驗裝置

本 實驗에 使用한 裝置는 Fig.1과 같다. 反應裝置는 內徑이 80mm 아크릴 수지원통을 使用하였으며, 反應器內의 溫度를 35±1℃로 維持하기 위하여 反應器를 Incubator 속에 裝置하였다.

反應器의 높이는 120mm로 이것을 4단계로 나누어서 각단마다 Media가 浮力에 의해 떠 올라서 混入되는 것을 防止하고 流入水의 흐름이 短面路가 되지 않도록 整流板을 設置하였다.

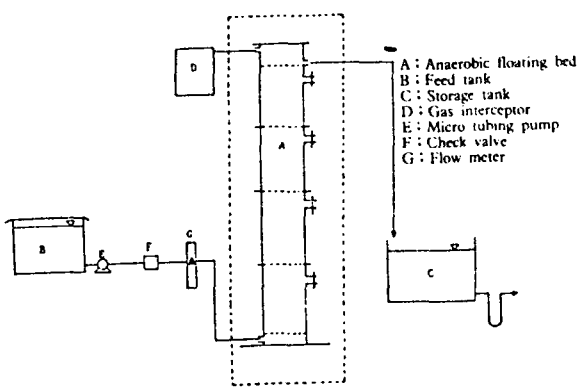

Fig. 1 *Schematic diagram of experimental apparatus.*

反應器의 全體부피는 5.03ℓ이며, 均一化한 코르크를 각단마다 一定하게 充填하였다. 流入水의 逆流現象을 防止하기 위해 反應器 前에 Check valve를 부착하였으며 反應器內의 壓力을 一定하게 維持시켜주기 위해 가스捕集器를 反應器의 상단에 장치하였다.

反應器에 導入되는 流入水는 정량주입펌프로 一定하게 하단에서부터 供給하였다.

각단의 높이는 250mm이고 각단마다 試料의 採取를 위하여 각단의 하단부에서 200mm 되는 지점에 試料採取를 設置하였다.

本 硏究에 使用한 Media는 코르크로서 크기는 가로, 세로, 높이가 각각 10mm로서 微生物이 附着할 수 있는 單位表面積을 크게 提供하고, 이 Media의 比重은 0.3정도로 물보다 가벼워서 쉽게 浮上하게 하였다.

이러한 Media의 一般的인 特性은 Table 1과 같다.

Table 1. *Characteristics of media in the reactor*

Item	Unit	Magnitude
Total volume	cm^3	1320
Empty reactor Volume	1	3.71
Media Volume	1	1.32
Total Media filling number	Piece	1320

運轉方法

本 實驗의 菌種을 위하여 市販 嫌氣性菌製(Funda-s : 현대약품)를 使用하여 反應器內Media에 微生物이 一定狀態로 維持될 수 있도록 20日間에 순환율 2/3가 되도록 運轉하였다.

그리고 實驗에 使用한 人造合成廢水는 同一濃度로 製造하여 炭素源으로서는 Methanol을 사용하여 C/N比를 變化시켜가면서 連續的으로 實驗하였다.

實驗 1단계로 C/N比를 3/1로 維持하면서 滯留時間을 決定하기 위해 各各 2.47hr, 3.53hr, 4.63hr, 7.69hr, 8.90hr, 16.5hr으로 運轉하였다.

實驗 2단계로 滯留時間을 4.63hr으로 一定하게 維持하면서 C/N比를 3/1, 3/2, 3/3, 1/6, 1/9로 各 C/N比에 대해 10日間씩 運轉하여 定常狀態가 維持될때 各各 試料로 하

였다.

그리고 Media 表面에 附着된 微生物量을 測定하기 위해서 本 實驗이 終了되고 난 後 각단마다 Media 全部를 引出하여 각단의 微生物量을Membrane Filter 를 利用하여 測定하였다.

本 實驗期間동안 反應器內의 溫度는 항상 35±1℃가 維持되도록 하였다.

試料調製 및 分析方法

本 實驗에 使用된 試料는 人造合成廢水로서 그 性狀은 Table 2에나타낸 것과 같다. 그리고 本 實驗의 모든 分析은 Standard Method (APHA-AWWA-WPCA, 1981)와 水の分析(化學同人, 1981)에 의하여 行하여 졌다.

Table. 2 *Composition of synthetic wastewater*

Compound	Concentration(mg/l)
KH_2PO_4	15
Na_2HPO_4	15
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	100
$FeCl_3 \cdot 6H2O$	0.5
$CaCl_2$	7.5
$MnSO_4 \cdot H_2O$	10

Table. 3 *Analytical method*

Item	Unit	Method
pH	–	pH meter (TOKA1 spc – 5)
$NO_2^- - N$	mg/l	N-(1-mapfthyl)-ethylene diamine method
$NO_3^- - N$	mg/l	Cadmium reduction method
$NH_4^+ - N$	mg/l	Scheinar method
Total Alkalinity	mg/l	Methyl red indicator titration method

試料는 反應器 각단과 流入, 流出水를 採取한 後 NO_2-N, NO_3-N, NH^+_4-N, pH,Tatal Alkalinity를 測定하였으며, 實驗方法은Table 3와 같다.

NO_3-N源으로는 $NaNo_3$를, 炭素源으로는 Methanol 을 使用하였으며, 人造合成廢水內의 C, N의 濃度를 調整하여 投入하였다.

C/N比에 따른 人造合成廢水에서의 C, 濃度는 Table 4에 나타낸 것과 같다.

Table 4. *C and N concentration according to C/N ratio in synthetic waste water* (mg/ℓ)

C : N ratio	C concentration (as CH_3OH)	N concentration (as $NaNO_3$)
3 : 1	120	40
3 : 2	120	80
3 : 3	120	120
1 : 6	40	240
1 : 9	40	360

실험결과 및 고찰

反應器內의 一般的인 運轉結果

運轉條件을 Table 5와 같이 維持하면서 實驗分析한 결과 NO^-_2-N 濃度와 NO^-_3-N 濃度에 對한 流入 流出時의 濃度를 계속하여 나타낸 것이 Fig.2이다.

流入水內의 NO_3-N 平均濃度는 30.9 mg/ℓ, 流出水內의 NO_3-N 平均濃度는 0.6mg/ℓ 로서, 平均除去率이 98%로 良好한 結果를얻을 수 있었다. 流入水內의 NO_3-N 濃度가 一定하게 維持되지 못한 것은 狀態에 따라 試藥의 液解가 달라짐에 따른 것으로 보이며, 이에 따라流出水의 濃度에도 變化가 일어난 것으로 思料되며, 全般的으로 處理結果는 良好하였다.

그리고 流入水의 溫度範圍는 19℃에서 21℃였으며, 流入水의 pH는 反應器內에 나쁜 영향을 미치지 않는 範圍인 5.9로서 運轉되었기 때문에 pH에 依한 影響은 考慮하지 않았다.

Fig 3은 C/N比가 3/1일때 체류시간의 變化에 대한 NO^-_3-N의 것으로 체류시간을 2.47 hr, 3.53hr, 4.63hr, 7.69hr, 16.5hr 으로 增加시켰을 때 NO^-_3-N의 除去效率은 체류시간

Table 5. *Value of operation*

Parameter	Value
Detention time(hr)	4.63
Temperature (^{o}C)	19–21
Influent pH	6.0
Effluent pH	7.7
Influent (NO_2+NO_3)-N (mg/l)	26.5
Effluent (NO_2+NO_3)-N (mg/l)	0.6
Percentage (NO_2+NO_3)-N removed(%)	98
C/N ratio	3:1

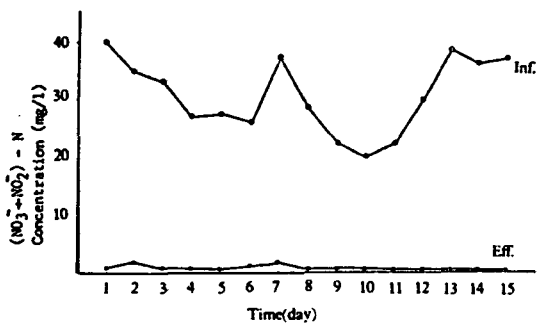

Fig. 2. *Results of nitrate nitrogen plus nitrite nitrogen*

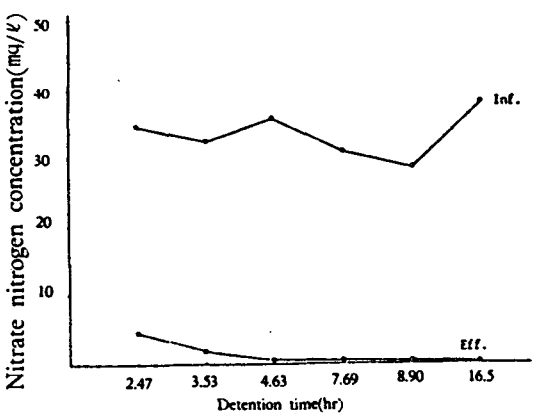

Fig. 3. *Variation in nitrate nitrogen concentration according to detention time changes (C/N=3/1)*

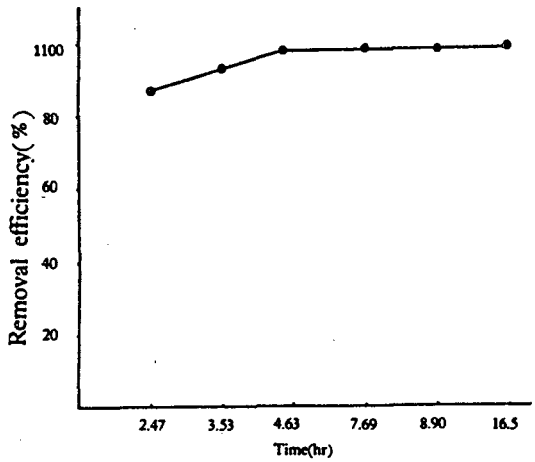

Fig. 4. *Removal efficiency of nitrate nitrogen according to detention time*

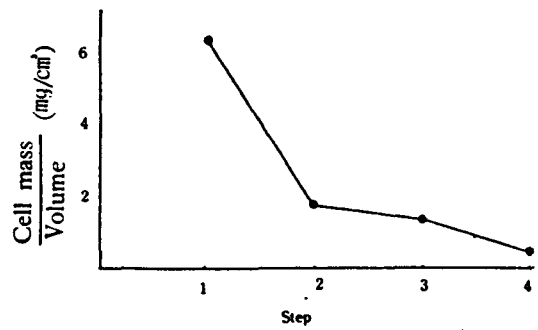

Fig. 5. *Attached cell mass to volume of media of each step*

과 除去效率을 나타낸 Fig.4 와 같이 체류시간의 增加에 따라 除去效率은 增加하였으나4.63hr 이상의 체류시간에서는 滯留時間에 따른 除去效率의 期待效果가 크지 못하므로 本 實驗에서는 除去效率이 98%以上 維持된 時間인 4.63 hr를 일정체류시간으로 하였다.

實驗終了後 各段에서 生成된 微生物量을 測定한 結果는 Fig.5 와 같았다.

이것은 流入水와 最初로 接하게 되는 1段에서의 微生物量이 支配的으로 크다는 것을 알 수 있다. 이로인해 1段에서 脫窒化率과 Alkalinity의 급격한 增加가 일어나는 結果가 되는 것으로 思料되며 Methanol 의 15～20%가 cell mass

로서 轉換된다고 보고된 바도 있다. (J.S. Jeris et al.,1975).

制限要素 Methanol 과 Nitrate 와의 關係

反應器內에 注入하는 Methanol 의 量은 脫窒化反應에서 매우 重要한 要素이다. 脫窒化를 위한 超過 Methanol 의 注入은 放流水에 BOD를남게 하므로 適切한 注入이 要求된다.

그러므로 本 實驗에서는 反應器內에 投入하는 最適C/N比를 구하기 위해 C/N比를 變化시켜 投入한 結果, C/N比 變化에 따른 NO_3^--N濃度의 變化關係를 Fig.6에 나타내었다.

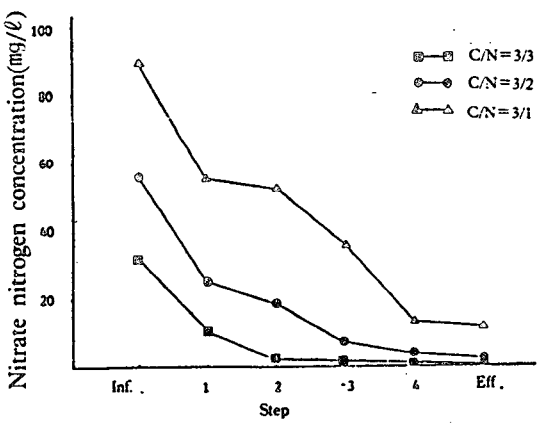

Fig. 6. *Variation in nitrate nitrogen concentration according to step changes*

Jeris 는 모래를 利用한 Fluidized Bed 에서 C/N比를 3/1로 運轉하였을 때, 除去效率이 95%라는 結果와 本 實驗에서와 비슷한 樣相이었으며 (J.S. Jeris et el.,1975),脫窒過程에서 Methanol 의 必要量을 Barnes가 提案한 式으로 計算해 보면 流入水 NO_3^--N 濃度가 30.9mg/ℓ, NO_2-N濃度가 0.17mg/ℓ, DO濃度가 5.0mg/ℓ 일때 計算上의 Methanol 必要濃度는 81mg/ℓ로서 本 實驗과는 一致하지 않는 結果였다. (D.Barnes,et al.,1983).

이와 같이 서로 상반되는 結果가 나온 것은 流入水의 NO_3-N 中에서 일부가 Cellmass로 同化되기 때문에 脫窒化反應에 따른 方程式과 같이 還元되지 않았을 것으로 思料된다.

Table6 은 各段에서의 C/N比 變化에 따른 NO_3-N 濃度 除去效率이다.

Table 6. *Nitrate removal efficiency according to each step*

(%)

Step	C/N=3/1	C/N=3/2	C/N=3/3
1	68.7	54.7	38.7
2	92.8	66.0	40.8
3	97.2	87.4	59.3
4	97.8	94.0	85.7
Effluent	98.1	95.1	87.2

여기서 脫窒化가 C/N比가 增加할수록, 各段으로 올라가면서 이루어지며, 急速히 脫窒化가일어나는 1段을 除去한 나머지 段에서 살펴보면, C/N比 3/1 에서는 2 段에서 24.1%, C/N比3/2에서는 3 段에서 21.4%, C/N比가 3/3에서는 4段에서 26。4%로 이것은 C/N比가 增加할 수록 脫窒化速度가 떨어짐을 알 수 있다.

Alkalinity 와 Nitrate 와의 關係

脫窒化 反應을 위한 化學方程式에 따르면 NO_3^--N 1mg/ℓ 을 還元시키는데 3.57mg/ℓ의 Alkalinity가 必要하다고 하였다.(J.SJeris et al.,1975).

Alkalinity와 Nitrate 濃度와의 關係를 Fig. 7,8,9에 나타내었다. 여기서 Alkalinity 가 1段에서 急速히 增加함으로써 NO_3^--N濃度가 急激히 減少되었는데 이것은 대부분의 脫窒化가 1段에서 이루어 짐을 알 수 있다. C/N比가3/1일때는 各段에서 거의 비슷한 양상이었으며, 3/2일때는 2段에서 Alkalinity가 最大가 되었으며, 3/3일때는 3段에서 Alklinity가 最大가 되었다.

이것은 C/N比가 3/1일때는 N의 濃度가 낮기 때문에 安全한 脫窒化 反應이 이루어져서 流入水에서 가장 높은 Alkalinity를 나타낸 것으로 思料되며, 3/2, 3/3에서는 C에 대한 N의 比率이 增加함에 따라 脫窒化 反應이 잘 이루어지지 않는 것으로 思料된다.

NO^-_3－N 1mole이 OH^- 1mole을 生成하는 脫窒化 反應式은 다음과 같은데 (J.S. Jeris, et al., 1975)

$NO^-_3 - N + 1/3\ CH_3OH \rightarrow NO^-_2 - N + 1/3\ CO_2 + 2/3 H_2O$

$NO^-_2 - N + 1/2 CH_3OH \rightarrow 1/2 N_2 + 1/2\ CO_2 + 1/2 H_2O + OH^-$

$NO^-_3 - N + 5/6\ CH_3OH \rightarrow 1/2\ N_2 + 5/6\ CO_2 + 7/6 H_2O + OH^-$

Fig.10은 各段에서의 C/N比 變化에 따른 pH變化를 나타낸 것이다.

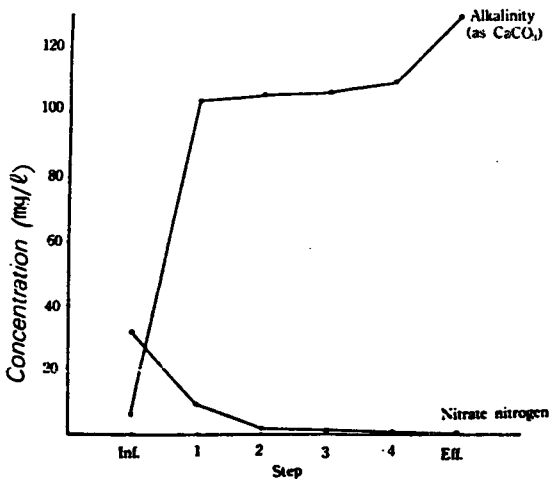

Fig. 7. *Variation in nitrate nitrogen and alkalinity cocentration through step (C/N=3/1, D.T =4.6hr)*

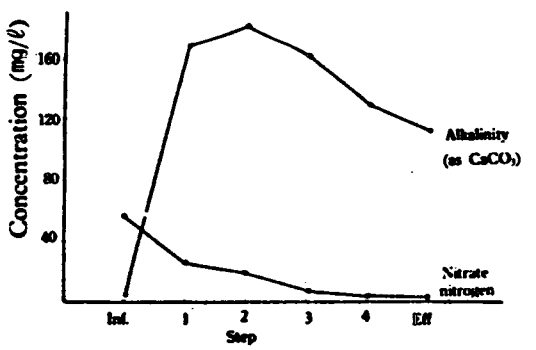

Fig. 8. *Variation in nitrate nitrogen and alkalinity concentration through step (C/N=3/2. D.T=4.63hr)*

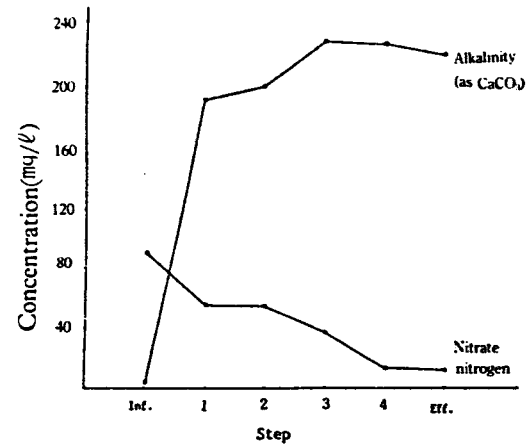

Fig. 9. *Variation in nitrate nitrogen and alkalinity concentration through step(C/N=3/3. D.T=4.63hr)*

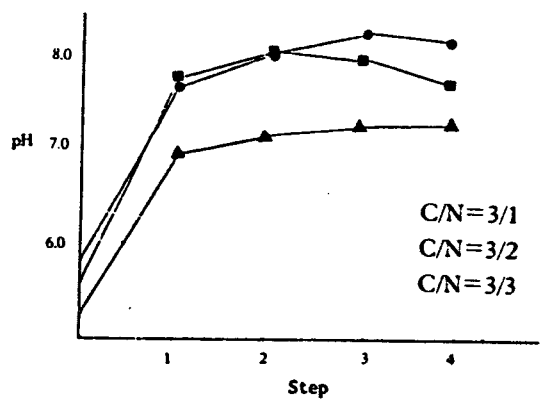

Fig. 10. *Variation in pH of each (D.T=4.63hr)*

결 론

浮上媒質인 코르크(cork)를 媒質로 한 上向流式 嫌氣性 反應器內의 脫窒化에 對한 廢水處理實驗結果는 다음과 같다.

1. 本 實驗範圍에서는 反應器 1段에서 急速한 脫窒化에 起因한 全體反應器內의 脫窒化에 對하여 50%以上의 處理效率을 얻을 수 있었으며, C/N比 3/1, 滯留時間 4.63hr에서 가장 良好한 結果를 얻을 수 있었다.

2. C/N比 3/1에서 滯留時間을 各各11 2.47, 3.53, 4.63, 7.69, 8.90, 16.5 hr으로 變化시켰을 때 4.63hr 以上의 滯留時間에서는 NO_3^-－N의 除去效率이 98%以上이였다.
3. 反應器內 1段, 2段, 3段, 4段에서의 微生物量을 各各 11 6.38mg/㎤, 1.68mg/㎤, 1.32mg/㎤, 0.43mg/㎤였다.
4. 反應器를 通한 流出水에서의 NO_3^-－N의 除去效率은 C/N比 3/1, 3/2, 3/3에서各各 98.1%, 95.1%, 87.2%였다.

以上과 같은 결과를 볼 때 浮上媒質을 利用한 嫌氣性 反應器는 汚泥의 返送이 없으면서, 짧은 滯留時間으로 良好한 脫窒效果를 期待할 수 있다.

참 고 문 헌

梁秉洙, 博士學位論文, PP. 8 (1986).

崔義昭, 趙光明, 環境工學, PP. 207－208(1980).

中鹽眞喜夫, 廢水の活性汚泥處理, 恒星社, 厚生閣, PP. 244～260 (1980).

洞澤 勇外, 生物膜法, 思考社, PP. 1－11 (1982).

APHA, AWWA, WPCF, Standard Method, 15th Edition (1981).

D. Barnes, P. J. Bliss, BiologicalControl of Nitrogen in Wastwater Treatment, PRESS CAMBRIGE PP. 113－123 (1983).

E. Arvin, G. H. Kristensen, Effect of Denitrification on the pH in Biofilms, Wat. Sci. Tech. Vol.14 PP. 833－848 (1982).

G. Lettiga et al., Design operation and economy of anaerobic tratment, Water Science Techenology, Vol. 15, PP. 177－195 (1983).

J. C. Young, P. L. McCarty, The anaerobic filter for waste treatment, J. WPCF, Vol. 41, No.5 part 2, R160, (1969).

J. S. Jeris, R. W. Owens, Piot－Scale High Rate Biological Denitrification, J. WPCF, Vol. 47, No. 8, PP. 2048－2057 (1975).

Lawrence, A. W., McCarty, P. L., Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment, J. WPCF, Vol. 41, PP. 1－17 (1969).

M. Denac et al., Modeling of experiments on biofilm penetration in a fluidized bed nitrification reator (E.T.H), PP. 1841－1861 (1983).

Narjari, N. K, et al., Biological Denitrification in a Fluidized Bed, Biotech. and Bioeng., Vol. 26, PP. 1445－1448 (1984).

P. F. Cooper et al., Biological Fluidized Bed Treatment of Water and Wastewater, WRC Edition, PP. 35－46 (1981).

R. K. Dart, R. J. Stretton, Microbiological aspects of pollution control, ELSEVIER second edition, pp. 169－181 (1980).

R. L. Antonie, Fixed Biological Surfaces Wastewater Treatment, CRC PRESS, PP.49－57 (1975).

R. W. Benninger, Nitrification and Alkalinity Relationship in Activated Sludge, J.WPCF, Sep., PP. 2132－2142 (1978).

T. Chakrabarti et al., Effct of Molybdenum and Selenium Addition on the Denitrification of Waste Water, Water Res., Vol. 17, No.8, PP. 931－936 (1983).

UNEP '88年 제16회 世界環境의 날 주제

환경보호, 지속적인 개발 및 대중의 참여

(Environment Protection, Sustainable Development and Public Participation)