

각종 수소공여체의 첨가에 의한 NO_3^- -N 함유 폐수의 탈질

김 형 석 · 은 종 극* · 박 승 조

동아대학교 환경공학과, *대구보건전문대학 위생학과
(1994년 11월 30일 접수)

Denitrification of the wastewater containing nitrate by various hydrogen donor addition

Hyeong-Seok Kim, Jong-Keug Eun* and Seung-Cho Park

Dept. of Environmental Engineering, Dong-A University, Pusan, 604-714, Korea

*Dept. of Sanitation, Dae-gu Junior Health College, Dae-gu, 702-260, Korea

(Manuscript received 30 November 1994)

Abstract

This study was investigated with denitrification of wastewater containing nitrate using upflow sludge blanket process.

Contents of this study were the NO_3^- -N removal efficiency by various hydrogen donor addition, determination of optimum COD/ NO_3^- -N ratio and characteristics of granular sludge.

Key Words : upflow sludge blanket process, hydrogen donor

1. 서 론

NO_3^- -N 성분을 다량 함유하고 있는 하천수가 상수원수로 사용될 경우, 건강에 위해를 줄 수 있다. Hancher(1978)은 음용수중에 함유된 NO_3^- -N이 인체에 미치는 영향으로서 유아 피부 창백증, 갑상선증 등의 건강장해를 초래한다고 하였다.

폐수중에 함유된 NO_3^- -N 성분을 제거하는 방법으로서, 橋本 奨과 古川憲治(1978)는 수소공여체로 초산나트륨을 사용하여 합성폐수를 처리하였으며 Klapwijk *et al.*(1981)은 탄소원으로 알콜 함유 폐수를 사용하였고 Miyaji와 Kato(1975)는 탄소원으로 산업폐수를 사용하여 생물

학적 질소처리 연구결과를 보고하였다. 그러나 국내에서는 고농도의 NO_3^- -N을 함유한 공장폐수를 고부하율로 처리한 연구 보고는 상당히 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 UASB 반응조를 용용한 질산염 제거방식 중의 하나인 USB(Upflow sludge blanket) 공법에 각종 수소공여체를 첨가하는 방식으로, 다량의 NO_3^- -N을 함유한 폐수를 처리하였다. 유입 폐수로는 인공적인 합성폐수와 고농도의 NO_3^- -N을 함유한 악수 중간체 제조공장의 2 차 처리수를 대상으로 하였다. 본 연구에서 검토한 내용은 각 수소공여체별 탈질 효율, 최적 COD/ NO_3^- -N 비율 결정과 입상화 슬러지 생성 등이다.

Table 1. Composition of synthetic wastewater

Constituents	Concentration	Remark
NaNO ₃	40 mg/l - 200 mg/l	mg NO ₃ ⁻ -N/l
CH ₃ OH	3 times of NO ₃ ⁻ -N	
C ₂ H ₅ OH	2 times of NO ₃ ⁻ -N	
CH ₃ COONa	4 times of NO ₃ ⁻ -N	
Raw wastewater	3 times of NO ₃ ⁻ -N	
KH ₂ PO ₄	0.03 times of NO ₃ ⁻ -N	mg P/l
CaCl ₂ · 2H ₂ O	30 mg Ca/l	
MgCl ₂ · 6H ₂ O	2.4 mg Mg/l	
FeCl ₂ · nH ₂ O	0.2 mg Fe/l	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.13 mg Cu/l	
MnSO ₄ · 5H ₂ O	0.02 mg Mn/l	
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.02 mg Mo/l	
ZnCl ₂	0.1 mg Zn/l	
CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.002 mg Co/l	

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험에서는 내경 75mm, 높이 1,200mm의 용량 6.0 l인 USB 반응조 4개를 제작하여 사용하였으며 구조 및 주변장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 반응조의 가온방식은 외부 가온방식으로 전자접촉기에 의한 온도자동 조절장치를 부착한 항온조내에 설치하였으며, 폐수의 유입은 상향류로 하였고 유입기질의 단회로 방지 및 반응조내의 미

생물과 유입 기질간의 원활한 접촉을 위하여 유입분배기를 설치하였다. 또한 탈질 반응시 생성되는 혼합가스, 슬러지 및 액체를 분리하기 위하여 반응조 상부에 3상 분리장치(GSS 장치)를 설치하였다.

2.2. 실험방법

식종슬러지는 대구시에 소재한 D 하수종말처리장에서 채취하였으며, 채취한 슬러지를 40메쉬로 사별후 반응조 용적의 60%에 상당하는 용량을 충전한 후 5일간 방치하여 혼기화되도록 한 다음 시료를 주입하였다. 반응조 내부에 입상화된 혼기성 슬러지를 형성시킬 목적으로 초기 운전단계에서는 0.5 kg NO₃⁻-N/m³·d로 조절하였고 질산성 질소제거율에 따라 질산성 질소 부하율을 증가시키면서 NO₃⁻-N 제거율이 정상상태로 유지될 경우에 NO₃⁻-N 부하율을 단계적으로 증가시켰다. 이 때 질산염 부하율 변동시에 농축된 미생물의 유출을 방지하고 슬러지의 초기 입상화를 위하여 칼슘을 첨가하였다. 본 실험에 사용한 합성폐수 성상은 Table 1에 제시한 바와 같다.

또한 산업현장에서 배출되는 폐수에 대하여 적응실험을 할 목적으로 질산성 질소의 농도가 비교적 높은 안료 중간체 제조공장폐수를 시료로 하였

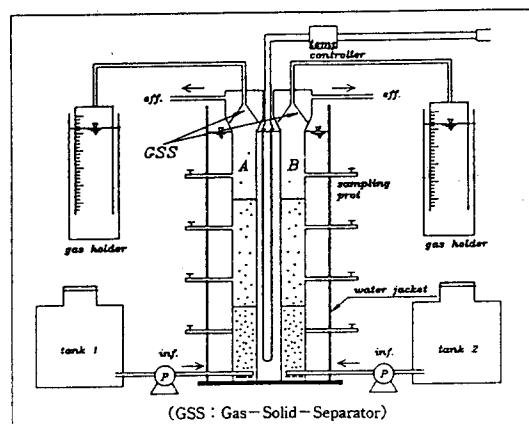


Fig. 1. Schematic diagram of USB reactor.

다. Table 2에 현장폐수 성상 분석결과를 요약하였으며 기타 이온성 물질 및 유해물질 함유량은 미량 함유되어 있었으므로 제시하지 않았다.

Table 2. Second effluent characteristics of cosmetic chemical factory

Item	Unit	Concentration
temperature	°C	21.6
pH	-	7.5
NH_4^+ -N	mg/l	393.8
NO_2^- -N	mg/l	31.4
NO_3^- -N	mg/l	225.0

반응조내의 온도는 외부가온 방식으로 37°C의 중온에서 실험하였으며, 식종 슬러지 특성은 Table 3과 같다.

Table 3. Characteristics of seeding sludge

Item	Concentration (mg/l)
TSS	32,000
VSS	13,000

Table 3에 제시한 식종 슬러지를 USB 반응조에 주입하고 서서히 가온하여 3일간 정체시키고 반응조 내부온도를 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시킨 다음 다시 2일간 조내부가 혐기화 되도록 하였다. 입상슬러지의 침강속도와 입경은 침전관과 광학 현미경을 이용해 측정되었으며, 그 외 분석 항목은 Standard method(APHA, AWWA, WPCF, 1992)를 참조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수소공여체와 미생물 증식

각 수소공여체별, NO_3^- -N 부하율 변화에 따른 미생물량(MLVSS) 변화를 Fig. 2에 도시하였다.

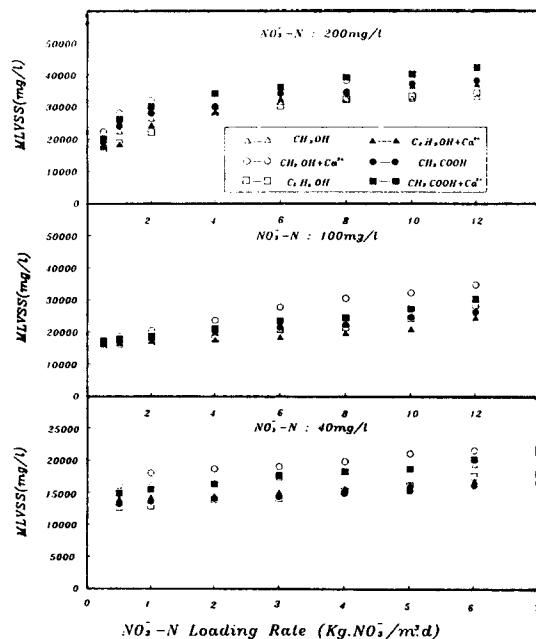


Fig. 2. Relationship between MLVSS and nitrate loading rate by various hydrogen donor addition.

그림에 제시한 것과 같이, 초기운전 단계에서는 MLVSS 농도가 비교적 낮은 농도를 유지하고 있으나, NO_3^- -N 부하율의 증가에 따라 입상화가 진행되어 반응조내의 보유 미생물 농도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 그리고, 메탄올+칼슘을 수소공여체로 주입하였을 경우, NO_3^- -N 부하율 4.0 kg NO_3^- -N/m³·d에서 34,000 mg/l의 최대 MLVSS 농도를 나타내었다. 이와 같은 결과는 明賀 春樹 外(1983)의 43,000 mg/l나 友澤 孝 外(1989)의 65,000 mg/l의 MLVSS 농도와 비교해 볼 때, 반응조내의 미생물 농도가 비교적 낮게 유지되고 있음을 알 수 있으나, 이들이 사용한 식종액이 입상슬러지라는 것을 고려한다면, 초기 식종슬러지의 농도에 기인하는 것으로 판단된다.

3.2. COD/ NO_3^- -N 비율에 따른 탈질효율

USB 반응조에서 질산성 질소의 탈질반응시 수소공여체로 메탄올, 에탄올, 초산나트륨을 첨가하

였을 경우 유입수의 COD/ NO_3^- -N 비율에 따른 NO_3^- -N 제거효율을 Fig. 3에 도시하였다.

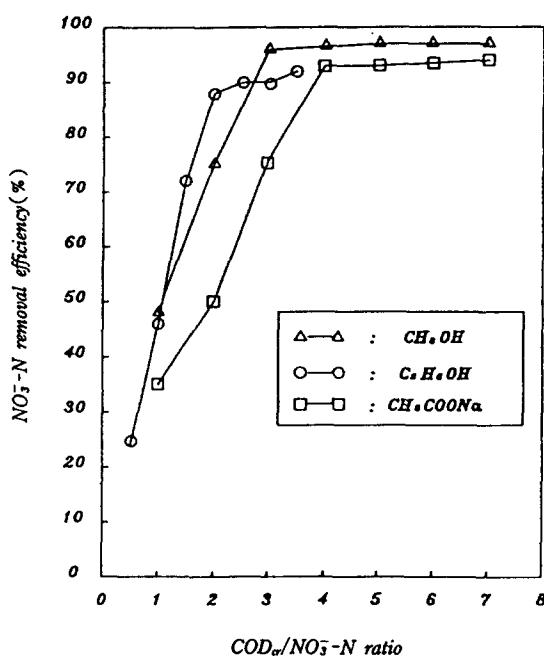


Fig. 3. Correlation between COD/ NO_3^- -N ratio and nitrate removal efficiency by various hydrogen donor addition.

이 그림을 검토하여 보면 COD/ NO_3^- -N 비율이 각각 2.0, 3.0 및 4.0인 경우 처리효율은 에탄올인 경우를 제외하고는 약 90%이상 이었다. 특히 메탄올을 수소공여체로 첨가하였을 경우 COD/ NO_3^- -N 비율이 3.0일 때 NO_3^- -N 제거효율은 약 96%임을 알 수 있었다. Jeris *et al.*(1977)은 유동상 반응조에서 COD/ NO_3^- -N 비율을 3.0으로 하였을 때의 제거효율이 약 95% 이였다고 보고하였으며 이는 본 실험 결과와 유사하였다. 또한 수소공여체로 초산나트륨을 사용하였을 경우 유입수의 COD/ NO_3^- -N 비율이 4.0일 때 가장 적합하였다. 이 결과는 橋本獎과 古川憲治(1978)의 연속 탈질실험에서 초산나트륨을 수소공여체로 사용하였을 때 유입수의 COD/ NO_3^- -N 비율이 4.15 인 것과 비교할 때 본 실험 결과와 유사하였다. 또한 Dodd와 Bone

(1975)은 탈질반응에 초산나트륨을 첨가하여 실험한 보고에서 완전탈질을 위한 유입수의 COD/ NO_3^- -N 비율이 4.5라고 하였다. 앞선 실험의 결과들은 이론치인 COD/ NO_3^- -N 비율 2.68보다는 비교적 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 COD/ NO_3^- -N 값이 2.0으로 조절한 반응조에 에탄올을 첨가하였을 경우 NO_3^- -N 제거효율은 약 88%이었다. 그러므로 최적 COD/ NO_3^- -N 비율은 2.0임을 알 수 있었다.

그리고 질산성 질소를 과량 함유한 안료 중간체 제조공장폐수에 탄소원으로서 원수 및 메탄올을 주입하여 실험한 결과를 Fig. 4에 제시하였다.

이 그림을 검토하여 보면 수소공여체로서 원수를 주입하였을 경우 최적 COD/ NO_3^- -N 비율은 3.0이었으며 메탄올을 첨가하였을 경우는 최적 COD/ NO_3^- -N 비율은 4.0이었다. 이러한 결과는

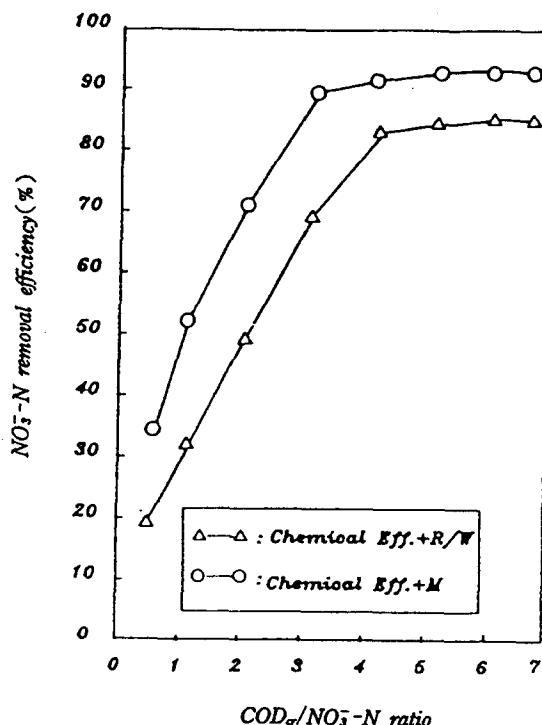


Fig. 4. Correlation between COD/ NO_3^- -N ratio and nitrate removal efficiency by various hydrogen donor addition in secondary treating pigment making factory wastewater. (R/W : raw wastewater, M : methanol)

COD/ NO_3^- -N 비율을 원수로 조절하였을 경우 원수중에 탈질 미생물이 이용 가능한 탄소원이 메탄올로 조절한 경우보다 많기 때문인 것으로 추정할 수 있다.

3.3. 수소공여체와 슬러지의 입상화

유입수중에 함유한 NO_3^- -N 농도가 200, 100, 40 mg/l인 경우 메탄올, 에탄올, 초산나트륨, 메탄올+칼슘, 에탄올+칼슘, 초산나트륨+칼슘 등을 수소공여체로 첨가하여 NO_3^- -N 부하율 변화에 따른 입상화 슬러지 평균직경의 변화를 Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7에 도시하였다.

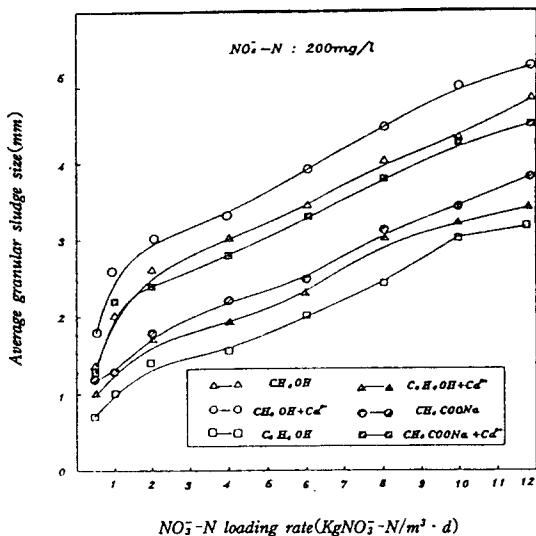


Fig. 5. Nitrate loading rate versus average granular sludge size by hydrogen donor addition in case of 200 mg/l as nitrate.

상기 결과로부터, 유입수의 NO_3^- -N 농도가 200 mg/l이고 메탄올+칼슘을 수소공여체로 첨가한 경우 NO_3^- -N 부하율 10.0 kg NO_3^- -N/m³·d에서 입상화 슬러지의 평균직경이 5.0 mm로써 에탄올 및 초산나트륨을 첨가한 경우의 3.2 mm, 4.3 mm에 비해 가장 좋은 결과를 보여주고 있으나, 유입수의 NO_3^- -N 농도가 각각 100 mg/l, 40 mg/l인 경우

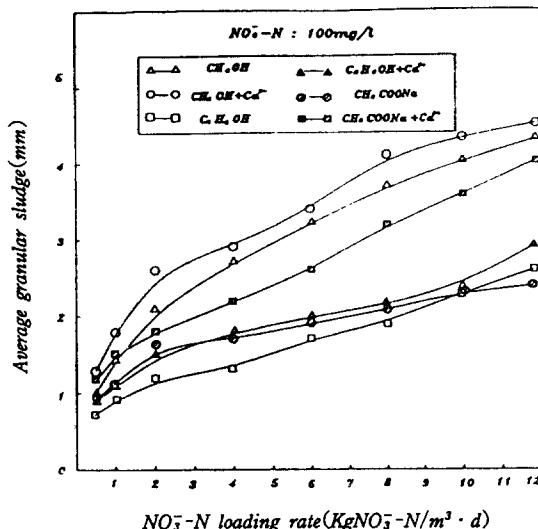


Fig. 6. Nitrate loading rate versus average granular sludge size by hydrogen donor addition in case of 100 mg/l as nitrate.

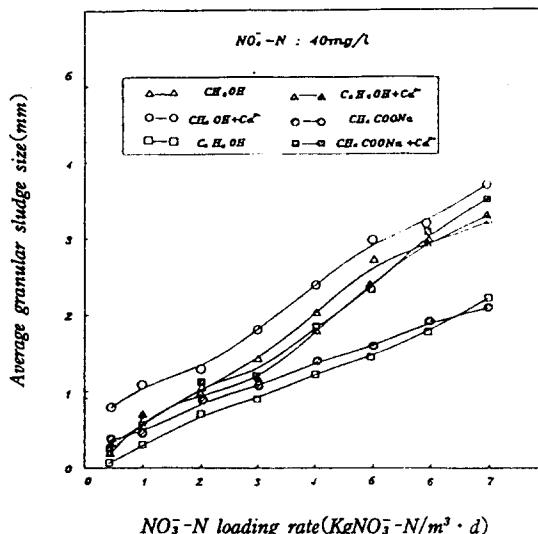


Fig. 7. Nitrate loading rate versus average granular sludge size by hydrogen donor addition in case of 40 mg/l as nitrate.

유입수의 NO_3^- -N 농도에 영향을 받아 입상화 슬러지의 성장이 지연됨을 알 수 있었다.

한편 안료 중간체 제조공장에서 배출되는 폐수

에 수소공여체로 2차처리수에 원수와 메탄을 등을 첨가한 경우의 NO_3^- -N 부하율 변화에 따른 입상화 슬러지 평균직경의 변화를 Fig. 8에 도시하였다.

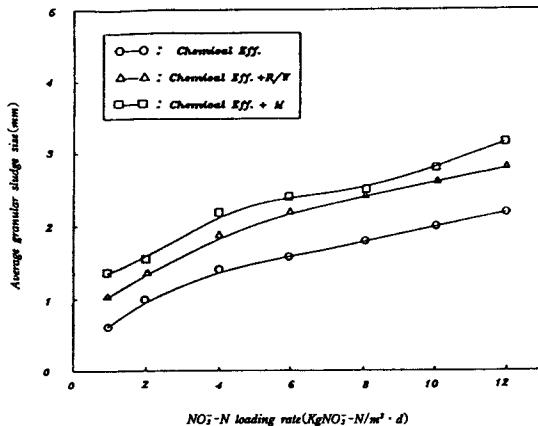


Fig. 8. Nitrate loading rate versus average granular sludge size by hydrogen donor addition in secondary treating pigment making factory wastewater(R/W : raw wastewater, M : methanol).

NO_3^- -N 부하율 12.0 kg NO_3^- -N/m²·d에서 수소공여체로 2차 처리수+메탄을, 2차 처리수+원수 그리고 2차 처리수만을 첨가한 경우의 슬러지 평균직경은 각각 3.0 mm, 2.5 mm, 1.8 mm로 차이를 나타내었다.

이러한 결과는 수력학 및 생물화학적 인자, 반응조내에서 미생물과 기질간에 원활한 접촉, 메탄을 등의 화학적 활성등에 의한 영향이라고 생각된다. 그리고 안료 중간체 제조공장 폐수에 메탄을+ 2차 처리수, 2차 처리수+원수 및 2차 처리수만을 첨가하였을 경우 탈질 미생물의 탄소원에 대한 이용률이 원수 및 2차 처리수를 첨가한 경우보다 메탄을을 첨가한 경우가 탄소원에 대한 이용률이 높으므로 상대적으로 입상화 슬러지 직경이 증가하는 것으로 추정할 수 있다.

또한 각종 수소공여체, NO_3^- -N 부하율, 유입수의 NO_3^- -N 농도 및 입상화 슬러지 침강속도간의 상호관계를 Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12에

도시하였다.

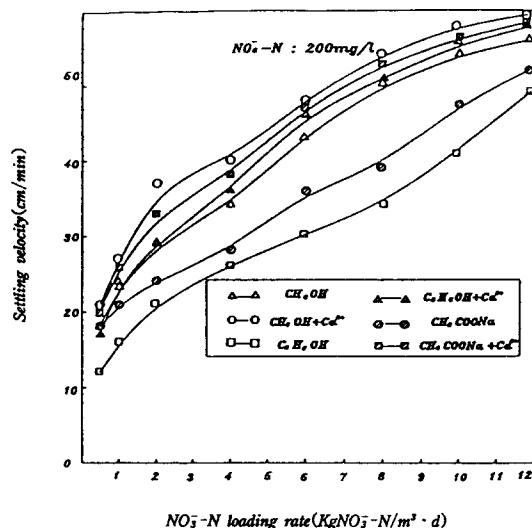


Fig. 9. Settling velocity of granular sludge versus nitrate loading rate by various hydrogen donor addition in case of 200 mg/l as nitrate.

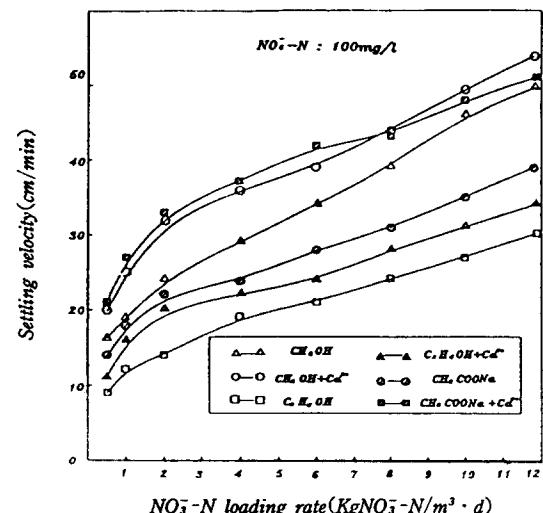


Fig. 10. Settling velocity of granular sludge versus nitrate loading rate by various hydrogen donor addition in case of 100 mg/l as nitrate.

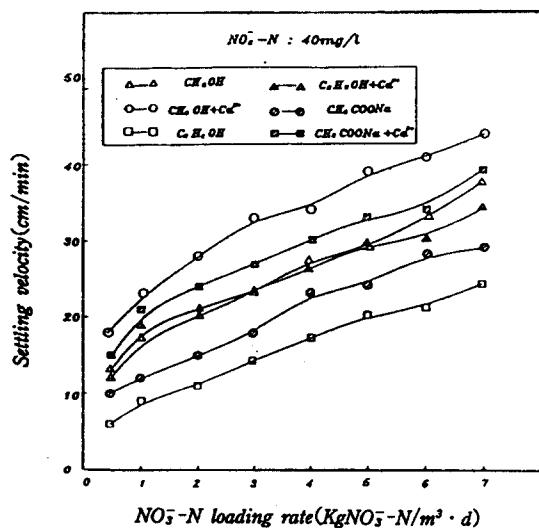


Fig. 11. Settling velocity of granular sludge versus nitrate loading rate by various hydrogen donor addition in case of 40 mg/l as nitrate.

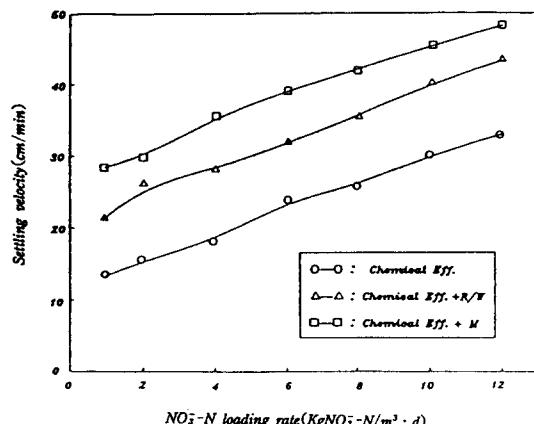


Fig. 12. Settling velocity of granular sludge versus nitrate loading rate by hydrogen donor addition in secondary treating pigment making factory wastewater(R/W : raw wastewater, M : methanol).

Fig. 9를 보면 메탄올+칼슘을 첨가한 경우 초기 입상화된 슬러지가 관찰된 것은 NO_3^- -N 부하율 2.0 kg NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 인 경우이며 침강속도는 37 cm/min 이었다. 그러나 완전한 형태의 입상화된 슬러지가 관찰된 NO_3^- -N 부하율 4.0 kg NO_3^- -N/

$\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이상에서는 슬러지 침강속도 40-60 cm/min 이었다. 한편 에탄올+칼슘 및 초산나트륨+칼슘을 첨가한 경우 초기 입상화 슬러지가 관찰된 것은 부하율 4.0 kg NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$, 2.0 kg NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 슬러지 침강속도는 각각 36 cm/min, 33 cm/min이었으며 NO_3^- -N 부하율 6.0 kg NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이상에서는 완전한 형태의 입상화된 슬러지가 생성되었으며 침강속도는 46-58 cm/min 이었다.

한편 Fig. 10, Fig. 11에 도시한 그림을 보면 유입수의 NO_3^- -N농도가 100 mg/l, 40 mg/l인 경우도 역시 메탄올+칼슘을 첨가하였을 경우가 다른 수소공여체를 첨가한 경우보다 우수한 침강속도를 나타내었다.

또한 Fig. 12는 안료 중간체 제조공장 2차 처리수, 2차 처리수+원수, 2차 처리수+메탄올등을 수소공여체로서 첨가한 실험결과이다. 이 그림을 보면 메탄올+2차 처리수를 첨가하였을 경우 완전한 형태의 입상화 슬러지가 관찰된 것은 NO_3^- -N 부하율 6.0 kg NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 이고 침강속도는 40 cm/min이었다. 그러나 2차 처리수+원수 및 2차 처리수만을 첨가하였을 때는 입상화된 슬러지가 NO_3^- -N 부하율 6.0 kg NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$, 8.0 kg NO_3^- -N/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 에서 관찰되었으며 침강속도는 각각 30 cm/min, 25 cm/min로서 상대적으로 저조한 결과를 나타내었다.

그리고 실험실 규모와 100톤 규모에서 생성한 입상화 메탄 생성균의 침강속도에 대하여 Nagai et al.(1990)이 보고한 실험 결과를 Table 4에 제시하였으며, 입상화된 슬러지 평균직경에 따른 침강속도의 변화를 Fig. 13에 도시하였다.

Table 4. Settling velocity and granular size by analysis on methanogenesis granular sludge

reactor	granular size (mm)	settling velocity (cm/min)	ref.
lab. scale data	4.5	70-110	44
full scale data	4.3	90-135	45
methanol	5.0	40-60	
ethanol	3.2	46-58	this study
acetate	4.3	38-59	

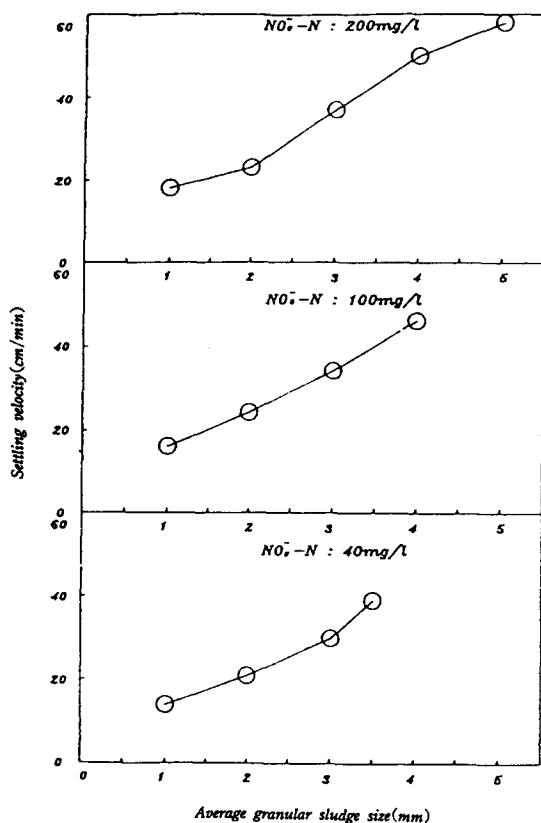


Fig. 13. Relationship between settling velocity of granular sludge and average granular sludge size in case of various nitrate concentration.

Nagai *et al.*(1990)의 실험결과를 본 실험 결과와 비교하여 보면 침강속도가 낮음을 알 수 있으나 Hamoda와 Van den Berg(1984)의 표준 활성 슬러지법에서의 폭기조 플록 침강속도인 약 10 cm/min과 비교하여 보면 침강속도가 우수함을 알 수 있다.

따라서 입상화된 탈질균은 비교적 우수한 침강성을 가지고 있으므로 안정적인 폐수처리를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

각종 수소공여체의 첨가에 의한 NO₃-N 함유

폐수의 탈질특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 메탄올+칼슘을 수소공여체로 주입하였을 경우, NO₃-N 부하율 4.0 kg NO₃-N/m³·d에서 MLVSS 34,000 mg/l의 최대 미생물 증식을 나타내었다.

2. 안료 중간체 제조공장폐수를 탄소원으로 하여 수소공여체로서 원수를 주입하였을 경우 최적 COD/NO₃-N 비율은 3.0이었으며 메탄올을 첨가하였을 경우는 최적 COD/NO₃-N 비율은 4.0이었다. 이러한 결과는 COD/NO₃-N 비율을 원수로 조절하였을 경우 원수중에 탈질 미생물이 이용 가능한 탄소원이 메탄올로 조절한 경우보다 많기 때문인 것으로 판단된다.

3. 유입수의 NO₃-N 농도가 200 mg/l이고 메탄올+칼슘을 수소공여체로 첨가한 경우 NO₃-N 부하율 10.0 kg NO₃-N/m³·d에서 입상화 슬러지의 평균직경이 5.0 mm로써 에탄올 및 초산나트륨을 첨가한 경우의 3.2 mm, 4.3 mm에 비해 가장 좋은 결과를 보여주고 있으나, 유입수의 NO₃-N 농도가 각각 100 mg/l, 40 mg/l인 경우 유입수의 NO₃-N 농도에 영향을 받아 입상화 슬러지의 성장이 저연됨을 알 수 있었다.

4. 안료 중간체 제조공장 2차 처리수, 2차 처리수+원수, 2차 처리수+메탄올 등을 수소공여체로서 첨가한 실험결과, 메탄올+2차 처리수를 첨가하였을 경우가 NO₃-N 부하율 6.0 kg NO₃-N/m³·d에서 침강속도 40 cm/min의 가장 우수한 형태의 입상화 슬러지가 관찰되었다. 입상화된 탈질균은 비교적 우수한 침강성을 가지고 있으므로 안정적인 폐수처리를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- 橋本 奨, 古川憲治, 1978, 微生物 脱窒反応の基質依存性に關する研究, 下水道 協會誌, 15 (175), 20-29.
明賀 春樹, 江本ふで子, 1983, 上向流汚泥床(USB)法による 脱窒の 基礎 研究 結果, 用水と

- 廢水, 30(2), 133-139.
- 友澤 孝, 齊藤祐二, 帆秋利洋, 1989, USB 法を用いた 脱窒素 處理 特性, 用水と廢水, 31(1), 35-41.
- APHA, AWWA, WPCF., 1992, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed.
- Dodd. J. R. and H. D. Bone, 1975, Nitrate reduction by denitrifying bacteria in single and two stage continuous reactor, Water Research, 9, 323-328.
- Hamoda. M. F. and L. Van den Berg., 1984, Effect of settling on performance of the upflow anaerobic sludge bed reactor, Water Research, 18(12), 1561-1567.
- Hancher. C. W., 1978, Operation of a Fluidized-Bed Bioreactor for Denitration, Biotechnology and Bioengineering Symp., 8, 361-378.
- Jeris. J. S., R. W. Owens and R. Hickey, 1977, Biological Fluidized Bed treatment for BOD and Nitrogen removal, Journal WPCF, 49, 816-831.
- Klapwijk. A., H. Smit and A. Moore, 1981, Biological denitrification in an upflow sludge blanket reactor, Water Research, 15, 1-6.
- Miyaji. Y. and K. Kato, 1975, Biological treatment of industrial wastes water by using nitrate as an oxygen source, Water Research, 9, 95-101.
- Nagai. S. and N. Nishio, 1990, Unpublished data.