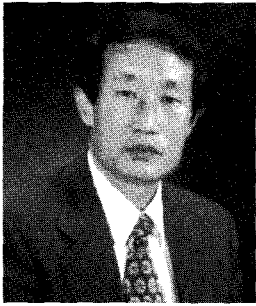


Cyclic 활성슬러지 공정을 이용한 돈사폐수의 영양소 제거특성



조용진
충주대학교 환경공학과 교수
한국수자원공사 설계심의 위원
충청북도 경제포럼 환경분과 위원장

본 실험은 준혐기~호기(A/O, anoxic/oxic) 순환공정으로서 시간별 주기변화를 통해 영양염류의 제거특성을 비교 검토하였고 이를 토대로 돈사폐수를 고도 처리 할 때 최적 운전주기와 설계인자를 도출하였다. 아울러 돈사폐수의 질소 제거특성을 분석하는 과정에서 폐수의 특성상 질산화 발생이 저해되는 현상을 관찰하였다. 따라서 이것을 규명하기 위해 질산화에 영향을 미치는 인자들을 중심으로 고찰하였다.

1. 서론

생물학적 처리 공정에 의한 폐수처리는 유기물의 특성에 적합한 처리 방법이 선택되어야 한다. 더욱이 기존에 설치되어 있는 시설들은 유기물과 부유물질의 제거를 목적으로 설계되어 운전되고 있기 때문에 폐수내에 포함된 영양염류, 즉 질소(N)와 인(P)의 상당 부분이 제거되지 않은 채 방류되고 있어 이들 물질의 제거가 매우 시급하다. 이에 따라 국내외에서는 각종 고도처리 기술들이 개발되고 있으나 주로 도시하수 처리를 위한 것으로 돈사폐수와 같은 고농도의 폐수에 대한 적용사례는 부족한 실정이다. 특히 돈사폐수는 고농도의 유기물과 영양염류를 함유하고 있을 뿐만 아니라 배출특성(발생량 및 성상)의 변화가 매우 심하므로 재래식 활성슬러지 공정으로는 제거가 매우 힘든 것으로 알려지고 있다. 더욱이 돈사폐수의 유기물과 영양염류 제거를 위해 기존에 개발된 공정의 경우 운전 및 유지관리가 용이치 않은데 이는 우리나라에 산재해 있는 축사의 규모와 영세성을 고려할 때 적용시 문제가 있을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 돈사폐수의 영양염류 제거를 위해 비교적 운전과 유지관리가 용이하며 돈사폐수 처리와 같이 소규모 처리장에서 적용성이 우수할 것으로 검토된 Cyclic activated sludge process를 이용하였다. 본 공정은 SBR과 그 개념은 동일하나 운전방법이 다소 차이가 있다. SBR 공정은 주어진 cycle 내에서 포기와 비포기를 일정시간동안 지속적으로 실시하나 본 공정에서는 주어진 cycle내에서 포기와 비포기를 반복적으로 수행하였다. 특히 본 실험은 준혐기-호기(A/O, anoxic/oxic) 순환공정으로서 시간별 주기변화를 통해 영양염류의 제거특성을 비교 검토하였고 이를 토대로 돈사폐수를 고도 처리 할 때

최적 운전주기와 설계인자를 도출하였다. 아울러 돈사폐수의 질소 제거특성을 분석하는 과정에서 폐수의 특성상 질산화 발생이 저해되는 현상을 관찰하였다. 따라서 이것을 규명하기 위해 질산화에 영향을 미치는 인자들을 중심으로 고찰하였다.

한편 cyclic activated sludge process를 이용하여 생물학적 영양염류를 제거할 때 돈사 폐수 내에 있는 유기물질과 질소는 쉽게 제거되었으나 인은 비교적 제거율이 낮았다. 따라서 인의 제거효율 향상을 위해 산화철을 이용한 화학적 처리를 시도하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 cyclic activated sludge process의 반응조는 직경이 21.5cm인 원형 아크릴로 제작된 것으로서 총 용적 17L, 유효 용적 14L이었다. 반응조내의 산소 주입은 포기 장치를 이용하였으며 time controller에 의해 포기 및 비포기 시간을 조절하였다. 아울러 반응조내의 혼합을 증대시키기 위해 동일 크기의 paddle을 상하에 설치하였다. 반응조내의 paddle은 미생물의 활성도를 높임과 동시에 원활한 반응을 제공하기 위해 DC motor(60rpm)로 회전시켜 주었다. 미생물의 활성화를 위해 항온 반응조를 이용하였으며 온도는 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 특히 온도를 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지한 이유는 본 실험이 cyclic activated sludge process를 이용한 축산폐수의 영양소 제거 가능성과 적정주기의 도출에 있으므로 온도에 따른 영향을 포함시키지 않았다.

한편 철을 이용한 인 제거 실험을 위해 지름 11cm, 두께 0.3mm, 총용적 5L(유효용적 4.5L)인 원통형 반응조를 제작하여 이용하였다. 반응조 내에 금속 제조업체에서 쓰고 남은 철을 충분히 산화시킨 후 실험하였다. 이때 사용한 폐철의 두께는 0.002cm, 넓이는 0.4cm^2 이었으며 비표면적은 $100.5\text{m}^2/\text{m}^3$ 이었다.

본 실험에 사용한 시료는 돈사 농장(약 500두 규모)에

서 청소후 나온 돈사폐수였으며, 시간에 따른 폐수의 성상 변화를 최소화하기 위해 저류조에서 직접 채취하여 4°C 냉장고에 보관한 후 실험에 주입하였다. 특히 폐수의 주입시 각종 협잡물로 인한 펌프 막힘을 방지하기 위하여 0.149mm체로 걸러서 이용하였다.

표1은 본 실험에 사용된 시료의 성상을 나타낸 것이다. 실험에 사용된 시료를 분석한 결과 pH는 평균 8.2였고 TBOD, SBOD, TCOD 및 SCOD는 각각 평균 1350, 1000, 3300 및 1750mg/L, TKN과 $\text{NH}_4\text{-N}$ 가 각각 650, 570mg/L로 나타났다. 인의 경우 TP와 $\text{PO}_4\text{-P}$ 가 평균 175 와 38mg/L를 나타내었다. 한편 $\text{TBOD}_{20}/\text{TCOD}$ 의 비는 0.43으로 나타나 도시하수에 비해 inert 물질이 다소 많은 것으로 나타났으며, C/N 비는 2.08이었다. 또한 N/P 비는 3.71이며 $\text{TBOD} : \text{TN} : \text{TP}$ 은 7.7 : 3.7 : 1로 돈사폐수로 실험한 다른 자료와는 유사한 결과를 나타내었으나 생활 하수의 성상과는 상이한 결과를 보이고 있었다.

표1. Characteristics of piggery waste-water(unit : mg/L)

Constituents		Range	Average
pH		7.8~8.9	8.2
BOD ₅	Total	1,200~1,500	1,350
	Soluble	900~1,200	1,000
COD _{Cr}	Total	3,000~3,700	3,300
	Soluble	1,500~1,900	1,750
TKN		400~900	650
SS		345~542	464
VSS		218~455	384
NH ₄ -N		330~850	570
TP		140~180	175
SP		65~95	82.0
PO ₄ -P		30~40	38
Alkalinity(as CaCO ₃)		1,700~2,200	2,000

표2는 준험기-호기 공정으로 운전하였던 실험조건으로서 SRT 변화에 따라 4단계로 구분하여 실험하였으며 HRT는 12시간으로 고정하였다. 여기서 HRT를 12시간으로 고정한 이유는 본 실험전에 예비 실험으로서 batch

reactor를 이용하여 24시간 이상 track study를 실시한 결과 12시간 이하에서 90% 이하의 유기물질 제거효율을 나타내었기 때문에 본 실험에서는 장래 현장 적용시 경제성들을 고려하여 12시간으로 고정하여 실험하였다. 한편 유입수의 유기물부하는 0.11~0.67kgCOD/m³/d로 운전하였으며 MLSS 농도는 평균 4400mg/L이었고 MLVSS/MLSS 비는 0.76으로 유지하였다.

아울러 생물학적 처리에서 잔존하는 인을 효율적으로 제거하고자 산화철을 이용한 물리화학적 처리 실험을 실시하였다. 산화철의 대기중 노출 시간변화와 반응조의 포기/비포기에 따른 인의 제거특성을 고찰하였다. 운전 조건은 표3과 같다.

표2. Operating conditions of cyclic activated sludge process

Phase	SRT d	COD load. (kgCOD/m ³ /d)	NH ₄ -N load. (kgN/m ³ /d)	Cycle (A/O)
1	5	0.67	0.20	1:1
				1:2
				2:1
				2:2
2	10	0.33	0.16	1:1
				1:2
				2:1
				2:2
3	20	0.17	0.12	1:1
				1:2
				2:1
				2:2
4	30	0.11	0.08	1:1
				1:2
				2:1
				2:2

표3. Operating conditions of ferrous oxidation treatment system

Constituents		Exposure time(hr)	Po+P load. (gPO ₄ -P/m ³ /d)
F/C*** process	aeration	0	59.6
		5	57.0
		10	56.7
		20	50.0
	non-aeration	0	57.5

F/C*** : Ferrous Corrosion Process

각 운전단계별로 조건의 변화에 따라 steady state가 되면 유기물과 영양염류 중심으로 분석하였다. 유입수는 7일에 1회 이상 분석하였으며 유출수는 2~3일 간격으로 시료를 채취하여 전 항목을 대상으로 분석하였다.

특히 Kinetic 상수(SNR, Phosphorus release and uptake rate)를 도출하기 위하여 각 반응조 내에서 일정 량씩의 MLSS를 채취한 후 filter paper(Gelman glass fiber filters, Type A-E)로 여과한 뒤 NH₄-N, NO₃-N, SP 등을 분석하였다.

또한 적정 SRT를 조절하기 위해 침전시 일정형의 슬러지를 폐기시켜 주었다. 이와 같은 분석은 특별한 경우를 제외하고는 미국의 standard method에 의하여 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

1. 유기물 및 영양염류 제거를 위한 최적 주기 결정

그림1은 cyclic activated sludge process에서 COD 용적 부하에 따른 제거 효율을 나타낸 것이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 전반적으로 제거 효율이 가장 우수한 것은 주기가 1hr : 2hr인 경우이었는데, 이때의 적정 용적부하는 0.5kgCOD/m³/d로 분석되었다. 또한, A/O의 주기가 2hr : 2hr에서 가장 저조한 효율을 나타내었으며 특히 용적부하가 0.625kgCOD/m³/d에서 급격한 효율 저하 현상을 보이고 있었다.

표4는 각 운전주기별 유기물과 영양염류 제거특성을 나타낸 것으로서 A/O 비율을 1hr : 2hr로 운전한 경우가 가장 유기물질 제거효율이 우수하였다. SRT를 30일로 하였을 경우 COD 제거효율은 93.6%, TN은 95.7%로 높은 제거효율을 나타내었다.

SRT를 20일로 하였을 경우는 COD 및 TN 제거효율이 각각 93.4%와 94.8%를 나타내었고 SRT 10일에서는 93%와 92.8%. SRT 5일에서는 88.8%, 87%의 효율을 나타내었다. 따라서 COD 및 TN 제거효율을 90% 이상

인기 위해서는 SRT를 10일 이상으로 운전하는 것이 효율적이었다. 결과적으로 SRT를 고정시키고 주기를 변화시켜 운전하였을 경우는 1hr : 2hr 주기가 유기물질 및 질소 제거효율이 가장 높았으며 SRT를 증가시킴에 따라 제거 효율도 증가됨을 나타내었다.

준협기성 주기를 증가시킨 2hr : 1hr인 경우에는 낮은 부하에서 89.6%를 나타내었고 높은 부하에서는 82.5%를 나타내었다. 유기물과 질소의 제거율에 반하여 인의 제거율은 준협기성 기간이 길수록 그 제거 효율은 증가하고 있는데 A/O의 비율을 2hr : 1hr로 운전한 경우, SRT 30일에서 85.4%를 나타내었으며 SRT 5일에서는 그 제거효율이 45.1%를 보이고 있었다. 이때 인의 제거는 SRT가 중요한 인자임을 단적으로 나타내고 있음을 알 수 있었다. 특히 SRT 20일 이하에서는 큰 변화 폭을 보이고 있어 인의 제거를 위해서는 최소 SRT가 20일 이상으로 유지되어야 함을 알 수 있었다.

표4 Determinations of optimum operation cycle using total removal efficiency

SRT (d)	Cycle	Eff. conc. (mg/L)			Avg. removal efficiency (%)		
		COD	TN	TR	COD	TN	TP
30	1:1	224~235	45~55	44~56	93.2	91.5	70.6
	1:2	210~220	40~52	35~46	93.6	95.7	77.6
	2:1	330~350	62~89	22~34	89.8	89.6	85.4
	2:2	350~375	65~83	31~48	89.2	87.7	79.7
20	1:1	255~270	45~56	62~77	92.1	88.2	61.7
	1:2	215~227	40~45	58~69	93.4	94.8	64.5
	2:1	420~466	80~95	40~51	87.0	88.3	74.6
	2:2	485~527	95~110	52~63	84.9	91.6	66.7
10	1:1	294~323	50~70	70~82	90.9	82.9	58.5
	1:2	221~242	40~51	60~78	93.0	92.8	61.1
	2:1	450~468	82~96	50~66	86.3	87.2	69.0
	2:2	530~565	102~115	55~63	83.7	86.9	65.7
5	1:1	510~536	100~110	110~129	84.4	81.6	34.9
	1:2	362~388	70~83	102~128	88.8	87.0	36.1
	2:1	675~702	120~154	90~125	79.3	82.5	45.1
	2:2	800~954	144~165	107~138	75.7	87.4	39.6

본 실험결과를 이용하여 질산화시 specific nitrification

rate와 uptake/release를 구한 결과 표 5와 같다. 질산화율은 주기별 변화에는 큰 영향을 받지 않고 있으며 SRT에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 여기서 SNR(specific nitrification rate)은 SRT가 증가할수록 그 율은 감소하고 있었으며 그 범위는 0.04~0.24mgN/gMv/hr의 범위를 가지고 있었다.

표 5. Phosphorus release uptake rate and SNR

SRT day	Cycle	Specific nitrification rate(SNR) (mgN/gMv/hr)	release(g PO ₄ -P/Mv · hr)
			uptake(g PO ₄ -P/Mv · hr)
30	1:1	0.04	0.82
	1:2	0.04	0.99
	2:1	0.04	1.06
	2:2	0.04	1.00
20	1:1	0.06	0.87
	1:2	0.06	0.59
	2:1	0.06	1.11
	2:2	0.06	1.08
10	1:1	0.12	0.96
	1:2	0.12	0.54
	2:1	0.12	1.02
	2:2	0.12	1.00
5	1:1	0.24	0.96
	1:2	0.24	0.51
	2:1	0.24	1.03
	2:2	0.24	1.02

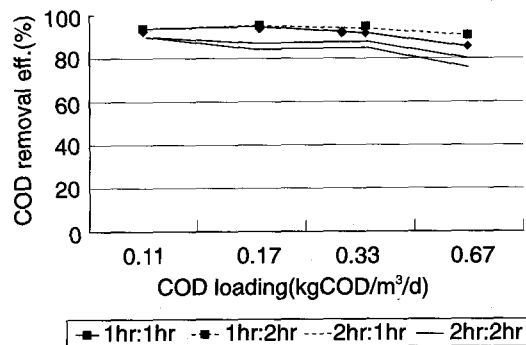


그림 1. COD removal efficiency vs. COD loading.

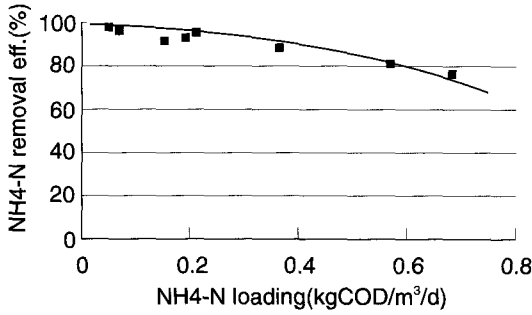


그림 2. NH₄-N loading vs NH₄-N removal efficiency.

한편 인의 release와 uptake의 비율은 A/O가 2hr : 1hr일 때 1.0을 모두 상회하고 있어 준혐기 체류시간이 인의 제거에 큰 영향을 주고 있는 것을 알 수 있었으며 인의 제거를 위해서는 2hr : 1hr의 비율이 가장 효율적인 것으로 분석되었다.

2. 돈사폐수의 영양염류 제거시 질산화 저해 특성

생물학적 방법에 의한 돈사폐수의 질소 제거시 처리를 어렵게 하는 것으로 알려진 질산화 저해 특성을 검토하였다. 일반적으로 질산화는 nitrosomonas와 nitrobacter에 의해 진행되는 것은 잘 알려진 사실이다. 도시하수의 질산화 공정에서는 nitrite 농도가 nitrate 농도보다 매우 낮는데 이는 NH₄-N로 부터 nitrite의 전환속도가 nitrate의 속도보다 빠르기 때문이다.

돈사폐수를 이용한 실험결과 NH₄-N 이온에서 nitrite로 되는 생성율인 nitrification rate는 0.5~2.6mg N/gMv/h의 분포를 보인 반면 nitrate로의 생성율인 nitrification rate는 0.1~1.7 mgN/gMv/h로 비교적 넓은 분포를 나타내고 있었다. 이러한 결과가 나타나는 이유로 고농도 질소폐수의 적용시 free ammonia에 의해 nitrobacter의 성장이 제한 받는 것을 생각할 수 있었다. 질산화 저해 현상은 몇 가지 요인에 의해서 발생되며 이중 대표적인 영향인자는 부하변동과 유입되는 암모니아 농도 및 아질산성 질소등이다.

그림. 2는 암모니아 용적부하에 따른 NH₄-N 제거효율로서 90% 이상의 암모니아 제거효율을 얻기 위해서는

NH₄-N 용적부하를 0.2kgN/m³/d이하에서 운전해야 하는 것으로 분석되었다. 그림. 3은 유입되는 암모니아 농도 및 아질산성 질소 농도에 따른 질산화 저해정도로서 Anthonisen 등이 제시한 저해 도표에 본 실험결과를 plotting한 것이다.

Zone 1, 2, 4는 질산화 반응이 저해를 받는 조건으로서 본 실험결과를 보면 zone 1, 4는 해당되지 않으며 암모니아 용적 부하율(VLR, volumetric loading rate) 0.3 kgN/m³/d부터는 zone 2 지역에 존재하게 되어 free ammonia(FA)에 의한 nitrobacter의 질산화 저해 현상을 보여 주었다. 한편 질산화 효율이 비교적 높았던 운전조건 (NH₄-N loading 0.15)에서는 zone 3에 해당되는 것을 볼 수 있었다.

그러나 부하율 0.3 kgN/m³/d에서도 반응조내의 pH 조절에 의해 완전한 질산화를 유도할 수 있음을 볼 수 있다. 그리고 그 이하의 낮은 부하율에서는 완전한 질산화가 가능함을 보여주었다. 따라서 본 실험과 같이 고농도 질소의 질산화시 질산화를 유도하기 위해서는 pH와 FA 농도의 적절한 조절을 필요로 함을 알 수 있다.

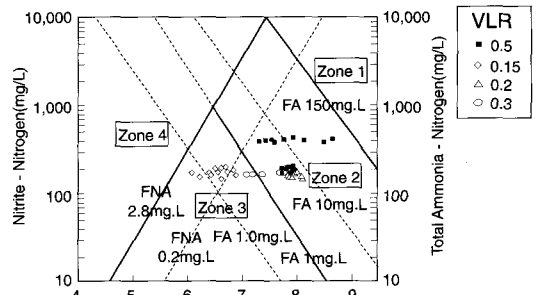


그림 3. Summary of data from all experiments showing zone of nitrification inhibition.

3. 산화철에 의한 돈사폐수의 인 제거

생물학적 공정에 의해 적절한 인의 제거가 이루어지지 않았다. 따라서 돈사폐수의 인을 제거하기 위해 cyclic 활성슬러지 공정의 처리수를 화학적 방법에 의해 추가 처리

하였다. 기존에 알려진 인의 화학적 방법은 Al, Fe와 같은 응집제를 이용하는 것으로서 약품 소요 및 슬러지 발생량 증가 등의 문제가 있다. 본 연구에서는 약품 사용을 하지 않는 대신 산화철을 이용하여 인을 제거하였다.

그림 4는 산화철을 이용하여 PO₄-P의 제거를 위한 소요 시간을 고려한 것으로서 포기시간과 산화철의 대기중 노출시간에 따라 상이한 결과를 나타내고 있었다.

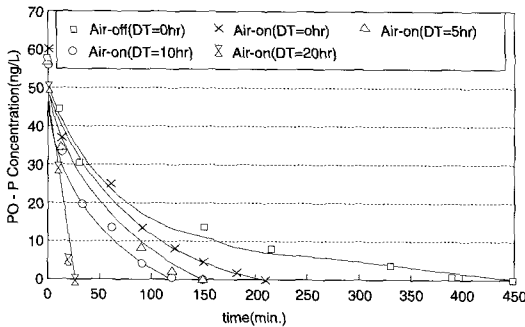
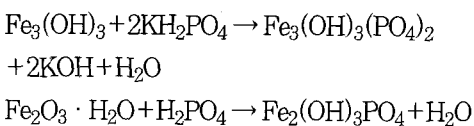


그림 4. Ortho-phosphorus removal with oxidized Ferrous.

대기 노출시간을 각각 0, 5, 10 및 20시간으로 설정하였는데 노출시간이 길수록 인의 제거효율이 우수하게 나타나고 있었다. 대기중 노출 시간을 20시간으로 하고 포기를 실시하였을 때 약 25분 이후에는 완전히 인이 제거되었다.

또한 대기중 노출시간을 0시간으로 운전하고 포기를 실시하였을 때는 인이 완전 제거되는데 6시간 40분이 소요되었으며 대기 노출시간을 0시간으로 운전하고 포기를 작동하지 않았을 경우에 있어서는 9시간 40분으로 나타났다. 이와 같은 인의 제거는 Boyko 등이 제안한 것과 같이 산화철에 의한 인의 흡수 및 고정에 의한 것으로서 수화된 Fe의 이삼산화물의 (-)ion 치환에 의한 인(P)의 고정으로서 반응식을 정리하면 다음과 같다.



이와 같이 2가지의 Fe가 산화하여 3개의 Fe로 되면 쉽게 물과 작용하여 Fe(OH)₃로 된다. 위의 실험에 사용한 산화철은 건축 폐기물로 버려지는 철편을 이용하였으며 추후 더욱 발전시켜 연구한다면 폐기물을 자원화 할 수 있는 충분한 가치가 있을 것으로 판단된다.

IV. 결론

Cyclic activated sludge process를 이용하여 돈사폐수에 대한 생물학적 영양소 제거특성을 검토한 본 연구 결과는 다음과 같다.

1. 준혐기/호기 cyclic activated sludge process에서 최적 주기는 A/O(anoxic/oxic) 비율이 1hr : 2hr인 것으로 나타났다. 아울러 COD와 TN의 제거효율을 90% 이상 얻기 위해서는 SRT를 10일 이상으로 운전하는 것이 효율적이었다.

2. 돈사폐수의 질산화 저해 현상은 NH₄-N 용 적부하가 0.2~0.3 kg NH₄-N/m³/d 이상에서 나타나고 있었다. 따라서 돈사폐수의 질소 제거시 질산화를 위해서는 NH₄-N 용적 부하를 0.2kg NH₄-N/m³/d 이하로 유지해야 하는 것이 타당한 것으로 사료된다.

3. 산화철을 이용한 생물학적 반응 이후 잔존하는 인 제거 기작은 대기 노출 시간과 포기와 비포기 상태에 따라 크게 차이를 나타내 대기 노출 시간 20시간과 포기를 제공했을 때 25분 경과후 완전히 제거되었으며 비포기 및 대기 노출 시간을 0시간으로 했을 때는 9시간 40분이 경과했다. ◀