

Jet Loop 반응기를 이용한 화학비료폐수의 생물학적 질소제거 연구

서종환·이철승

동아대학교 환경공학과

(2004년 9월 2일 접수; 2005년 2월 2일 채택)

A Study on the Biological Nitrogen Removal of the Chemical Fertilizer Wastewater Using Jet Loop Reactor

Jong-Hwan Seo and Chul-Seung Lee

Dept. of Environmental Engineering, Dong-A Univ., Busan 604-714, Korea

(Manuscript received 2 September, 2004; accepted 2 February, 2005)

This study was conducted to determine optimum design parameters in nitrification and denitrification of chemical fertilizer wastewater using pilot plant, Jet Loop Reactor. The chemical fertilizer wastewater which contains low amounts of organic carbon and has a high nitrogen concentration requires a post-denitrification system.

Organic nitrogen is hydrolyzed above 86%, and the concentration of organic nitrogen was influent wastewater 126mg/L and of effluent wastewater 16.4mg/L, respectively. The nitrification above 90% was acquired to TKN volumetric loading below 0.5 kgTKN/m³·d, TKN sludge loading below 0.1 kgTKN/kgVSS·d and SRT over 8days. The nitrification efficiency was 90% or more and the maximum specific nitrification rate was 184.8 mgTKN/L·hr. The denitrification rate was above 95% and the concentration of NO₃-N was below 20mg/L. This case was required to 3 kgCH₃OH/kgNO₃-N, and the effluent concentration of NO₃-N was below 20mg/L at NO₃-N volumetric loading below 0.7 kgNO₃-N/m³·d and NO₃-N sludge loading below 0.12 kgNO₃-N/kgVSS·d. At this case, the maximum sludge production was 0.83 kgTS/kgT-N_{re} and the specific denitrification rate was 5.5 mgNO₃-N/gVSS·h.

Key Words : Jet Loop reactor, Chemical fertilizer wastewater, Biological nitrogen removal, Nitrification, Denitrification

I. 서 론

폐수에 함유되어 있는 오염물질들 중에는 일반적인 처리조작 또는 표준 활성슬러리법으로는 처리효과가 거의 없는 것들이 많다. 예를 들면, 암모늄 이온, 질산염, 인산염과 같은 무기이온에서 다양한 산업장에서 발생되는 복잡한 합성 유기물질들이 이에 속한다. 특히 질소화합물과 인산염은 수계에서 용존 산소의 고갈 및 어류에 독성을 주거나 조류와 수생 식물의 증식을 촉진하고 부영향화를 일으켜 수자원에 막대한 피해를 준다. 따라서 선진 각국에서 이들의 배출수의 허용농도를 엄격하게 규제하고 있는데,

한국에서도 2003년부터 생활하수 및 모든 산업폐수를 대상으로 규제를 시작하였으며, 장래 배출허용기준은 더욱 강화될 것이다. 따라서 이들 오염물질을 안정적이며 가장 경제적으로 처리할 수 있는 처리방법들이 요구된다^{1~3)}.

화학비료폐수와 같은 고농도 질소를 함유한 폐수를 처리하기 위하여 생물학적 처리(질산화/탈질화) 이외에 stripping, 염소주입법, 이온교환법, 역삼투압법(R/O), 증발법, 마그네슘-암모늄-인 응집법(MAP) 등과 같은 물리화학적 방법을 적용할 수 있다. 그러나 이러한 방법들은 시설비와 운전비용이 높을 뿐만 아니라 폐수로부터 질소를 농축 또는 분리하여 발생된 잔류물을 재이용하는 것이 보장되지 않는 한 경제적으로 이용하기 어렵다. 따라서 생물학적 처리방법은 여러 형태의 질소성분을 가스상의 N₂로

Corresponding Author : Jong-Hwan Seo, Dept. of Environmental Engineering, Dong-A Univ., Busan 604-714, Korea
Phone: +82-51-263-2804
E-mail: deviseo@donga.ac.kr

전환시키며, 경제적인 방법으로서 적용되고 있다⁴⁾.

암모니아성 질소를 질산화시키는 호기성 미생물 반응기는 대부분 개방되어 있고 매우 큰 용적이 소요되는 포기조이며 현재에도 널리 이용되고 있다. 그러나 혼합탱크형 반응기인 포기조는 낮은 용적부 하율로 조의 용량이 크게 요구되며, 수심이 낮아 넓은 부지면적이 소요되고, 낮은 산소이용율로 많은 양의 공기를 주입하여야 하기 때문에 에너지 소비가 크며, 산소와 폐수 그리고 미생물들이 포기조에서 충분히 혼합되지 않아 충격부하에서 무산소 구역 또는 유입유해물질의 고농도 구역이 발생되어 제거효율이 저하되고, 산기를 위하여 많은 양의 공기가 공급되고 개방되어 있어 높은 악취방출을 야기시키는 등 여러 가지 단점들을 가지고 있다. 따라서 산소전달율이 높고 고부하율로 운전될 수 있는 새로운 호기성 미생물 반응기가 요구된다.

이에 따라 1970년대 초 유럽에서는 화학공장에서 발생되는 폐수를 생물학적으로 처리하기 위하여 재래식 포기조의 단점을 보완한 새로운 미생물 반응기를 개발하기 시작하였는데 예를 들면, Bio-Tower 반응기⁵⁾, Loop 반응기^{6,7)}, Jet Loop 반응기⁸⁾ 등이 개발되었다. 그 특징은 재래식 폭기조와는 달리 타워형으로 반응기내 유도관(Draft tube)이 있어 액체와 기체가 정연한 궤도를 순환하면서 기-액 혼합과 산소전달율을 증진시켜 에너지를 절약함은 물론 실제 폐수처리에 효과적으로 이용되고 있다.

지금까지 Jet Loop 반응기는 고농도 유기성 폐수 처리에 국한되어 적용되었으며 질소가 고농도로 함유된 폐수의 생물학적 질소제거에 적용한 예는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구는 Jet Loop 반응기를 이용하여 유기물이 거의 없고 질소농도가 상대적으로 높은 화학비료폐수의 유기탄소 및 질소를 생물학적으로 처리하는 실증 pilot 실험을 시행하여 이를 특성을 가진 폐수에서 유기탄소 및 질소를 제거하는 최적 설계인자를 고찰하므로서 향후 이와 같은 폐수처리장 최적 설계의 기초를 마련하는데 그 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 시료는 유기물농도가 매우 낮으며 질소농도가 높고 질소성분이 다양하게 함유된 화학비료폐수로서 그 성상을 살펴보면 다음과 같다.

화학비료폐수는 요소비료, 암모니아, 질산 및 DNT(Dinitrogen Toluene)를 생산하는 공장에서에서 발생하는데 요소비료 생산공정에 발생하는 폐수에는 암모니아성 질소와 요소가 대부분을 차지하고 DNT

생산공정에서는 톨루엔(Toluene)과 질산(Nitrogen)을 원료로 사용하기 때문에 폐수에 대부분 질산성질소가 함유되어 있다. 이와 같이 여러 공정에서 발생된 폐수들이 집수조로 유입된 균등 혼합된 폐수를 시료로 사용하였다.

pH 값은 원폐수에서 1.5이하로 강산성을 나타내지만 집수조에서 NaOH를 주입하여 pH 7로 조정된 폐수를 시료로 사용하였으며, 폐수의 성상을 Table 1에 나타내었다.

수질은 수질오염공정시험과 미국의 Standard Methods에 의거하여 분석하였다. 분석횟수는 모든 항목에 1일 1회를 원칙으로 하였으며, 폐수저장조에 새로운 폐수를 채울 경우는 이송될 때만 수질을 분석하였다. Table 2는 분석항목별 측정방법을 요약한 것이다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

실험을 위한 Pilot Plant는 Fig. 1과 같이 후단 탈질 시스템으로서 저류조, Jet Loop 반응기, 무산소조, 재포기조 및 침전조로 구성되었다.

Pilot Plant의 각 반응조의 규격과 용량은 Table 3에 나타낸 바와 같은데, 원수를 저장하는 저류조는 4,000L의 용량을 가진 합성수지 탱크로 되어 있으며, 무산소조는 스테인레스 스틸 재질의 1,000L 용량으로 무산소조건을 형성하면서 폐수와 미생물의 혼합을 위하여 30rpm의 패들형 교반기가 설치되어 있다. 용존산소를 측정하는 DO-meter가 부착되어 있다. 그리고 무산소조에서 탈질에 필요한 유기탄소원으로 메탄올을 주입할 수 있는 정량펌프가 설치되어 있다. Jet Loop 반응기는 직경 60cm에 4m의 타워형으로 1,000L의 유효용량으로 0.6m³/min의 용량으로 15m의 수두양정을 가진 3.7kW의 순환펌프와 2상노즐로 유입되는 공기량을 측정할 수 있는 유량계, pH-meter 및 DO-meter가 부착되어 있다. 탈기

Table 1. Characteristics of the chemical wastewater

Items	Range (mg/L, except pH)	Average (mg/L, except pH)
pH	6.8~7.2	7.0
BOD ₅	84~187	146.5
COD _{Cr}	420~759	598.6
SS	16~24	19.6
T-N	498~741	655.6
TKN	391~529	466.2
NH ₄ ⁺ -N	229~421	336.3
NO ₂ ⁻ -N	6~19	11.5
NO ₃ ⁻ -N	100~253	179.2
Org.-N	57~231	130.4
T-P	5.7~12	8.8

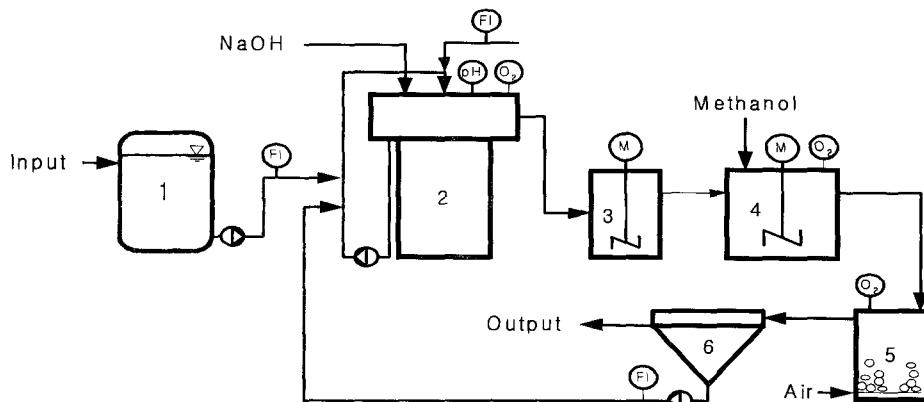
Jet Loop 반응기를 이용한 화학비료폐수의 생물학적 질소제거 연구

Table 2. Analytical methods and instruments

Parameter	Analytical methods and instruments
Temperature (°C)	Mercuric Thermometer(1°C mesh)
pH	Glass Electrode, ORION 920A
DO (mg/L)	YSI Oxygen Meter, Model 57
BOD ₅ (mg/L)	Winkler Azide Modification method
COD _{Cr} (mg/L)	K ₂ Cr ₂ O ₇ Closed Reflex, Colorimetric Method
SS (mg/L)	Gravimetric Method, Dry Oven(110°C)
VSS (mg/L)	Gravimetric Method, Electric Muffle Furnace(550°C)
T-N (mg/L)	Persulfate Method, Hewlett Packard UV8453
T-P (mg/L)	Ascorbic Acid Reduction, Hewlett Packard UV8453
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)	Phenate Method, Hewlett Packard UV8453
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)	Colorimetric method, Hewlett Packard UV8453
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	Bruxin Method, Hewlett Packard UV8453
PO ₄ ³⁻ -P (mg/L)	Ascorbic Acid Reduction, Hewlett Packard UV8453
Alkalinity (mg/L) as CaCO ₃	Titration Method

Table 3. Dimension of pilot plant units

No.	Items	Size(mm)	Volume(L)
1	Storage tank	Φ1,740×H2,250	4,000
2	Anoxic tank	W700×L1,400×H1,200	1,000
3	Jet Loop Reactor	Φ600×H4,000	1,000
4	Degassing tank	W700×L300×H1,200	210
6	Reaeration tank	W700×L300×H1,200	210
7	Sedimentation tank	Φ1,000×H1,300	940



1. Storage tank 2. Jet Loop reactor 3. Degassing tank F1 : Flow meter
4. Anoxic tank 5. Reaeration tank 6. Sedimentation tank M : Agitator

Fig. 1. Schematic diagram of the pilot plant for chemical fertilizer wastewater.

조는 Jet Loop 반응기에서 유출되는 슬러지에 부착된 미세기포를 탈기시키기 위하여 210L의 용량에 Disc형 산기판이 설치되었다. 재포기조는 무산소조에 주입된 외부 탄소원인 메탄올이 과잉으로 주입될 경우 이를 호기조건에서 산화시키기 위하여 설

치되었는데 210L의 용량으로 되어 있다. 처리수와 활성미생물을 중력 침전 분리하기 위한 침전조는 직경 1m에 약 940L의 용량으로 슬러지를 반송시키기 위하여 슬러지 정량펌프가 부착되어 있다.

Jet Loop 반응기는 Loop Reactor(LR)의 일종으

로 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 높이와 직경의 비가 5~7 : 1인 실린더형이다. 반응기 내부 가운데 양쪽 끝이 개방된 순환관(Draft tube)이 수직으로 놓여 있다. 그 순환관 바로 위 반응기 상부 중앙에 액체와 공기가 공급되는 2상 노즐(Two Phase Nozzle)이 놓여져 있다.

Table 4는 본 실험에서 사용한 Jet Loop 반응기의 산소전달에 관련하여 산출한 값들을 나타내었다. Table 5는 Pilot Plant 운전조건을 요약한 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전단 Jet Loop 반응기에서 질산화율

3.1.1. 유기질소의 가수분해

유기질소는 박테리아의 Urease효소에 의하여 급속히 다음 반응식 (1)처럼 암모니아성 질소로 전환된다. Urease는 요소를 가수분해시키는 특별한 효소이며 200여종의 박테리아에 의하여 생산되며, *Bacillus pastuerii*, *Sporosarcina urease* 등과 같은 몇 가지 박테리아들에서는 암모늄에 의하여 urease의 형성이 저해되기도 한다¹¹⁾.

이 결과는 Jet Loop 반응기에서 암모니아성 질소의 질산화를 목표로 연속 운전되면서 얻어졌다.

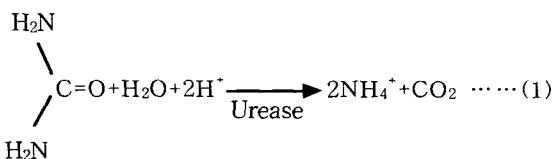


Fig. 3은 Jet Loop 반응기의 운전기간 동안 유기질소의 유입과 유출농도 그리고 제거율을 나타낸 것이다. 화학비료폐수에 함유된 여러 가지 질소성분들 중에 유기질소인 요소가 평균 130mg/L 함유되어 있다.

Table 4. Oxygen transfer in the Jet Loop Reactor

Items	Units	Values
Oxygen transfer coefficient	h^{-1}	118
Oxygen dissolution rate	$\text{kgO}_2/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$	0.94
Power input	kW/m^3	0.5
Oxygen transfer rate	kgO_2/kWh	1.87
Oxygen input	$\text{kgO}_2/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$	2.99
Specific oxygen utilization	%	31.1

Table 5. Operating conditions for pilot plant

Stage	Parameters
Run-1	TKN volumetric load in Jet Loop Reactor ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$) : 0.16, 0.3, 0.45, 0.65 and 0.8 MLVSS : 3,700~5,500 mg/L
Run-2	Methanol dose($\text{kgCH}_3\text{OH}/\text{kgNO}_3\text{-N}$) : 0, 2.0, 2.5, and 3.0

유입수의 유기질소 농도는 최소 57mg/L에서 최대 231mg/L로 약 4배 차이의 농도 변화가 심하게 있음에도 불구하고 유출수에는 평균 16.4mg/L 이하로 평균 86%가 가수분해되었다.

유기질소는 박테리아의 urease 효소에 의하여 가

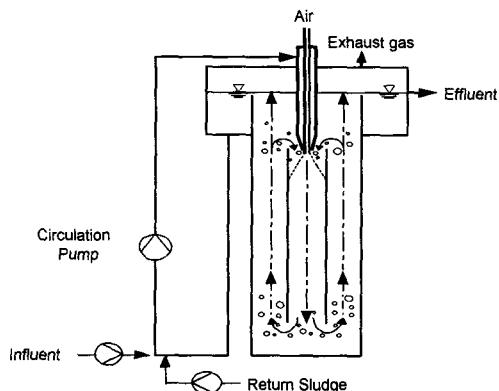


Fig. 2. Jet Loop Reactor.

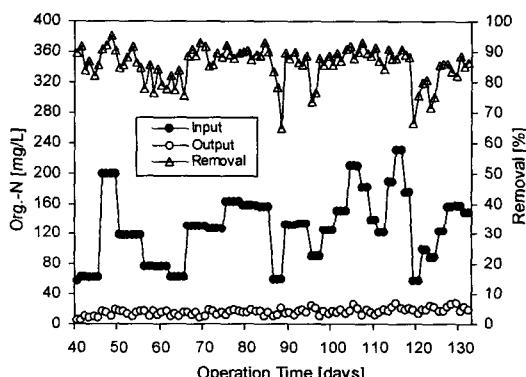


Fig. 3. Variations of organic nitrogen concentration by hydrolysis in Jet Loop Reactor.

수분해되기 때문에 미생물 농도가 유기질소의 가수분해속도에 미치는 영향을 보기 위해 Fig. 4에 Jet Loop 반응기내에 유지하는 미생물농도에 따라 유기질소 가수분해 속도를 나타내었다.

반응기내 수온이 23.4~31.0°C로 유지되는 가운데 MLVSS농도가 약 3,700mg/L에서 5,500mg/L로 증가되면서 유기질소 가수분해속도가 23에서 204mg Org.-N/L·d로 얻어졌으며 약 9배의 차이를 나타내었다.

이러한 영향은 Guhr 등¹²⁾의 실험결과에서 나타나는데, 20°C의 하천수에 110mg/L의 유기질소 농도를 주입하여 6mg N/L·d의 최대 가수분해 속도를 얻었으며 미생물 농도를 증가한 경우 11mg N/L·d로 상승하는 것으로 나타났다. 또한, Nyhuis¹³⁾는 10°C의 온도와 유입 유기질소 농도 470mg/L에서 MLVSS농도를 1900mg/L, 2,800mg/L, 3,600mg/L으로 2배씩 증가시킨 결과 가수분해속도가 각각 82, 163, 353mg N/L·d로 거의 2배씩 비례적으로 증가됨을 보고하였다.

유기질소 슬러지 부하가 가수분해속도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 Fig. 5에 유기질소 슬러지부하에 따른 비가수분해속도를 나타내었다.

슬러지 부하율이 약 0.06kgN/kgVSS·d까지 증가하면 가수분해 속도는 50gOrg.-N/kg VSS·d까지 증가하였다.

본 실험은 유기질소 농도가 최대 231mg/L로 유입되면서 운전되어 고농도 유기질소의 영향은 관찰할 수 없었다. 그러나, Nyhuis¹³⁾의 연구결과에 따르면 0.24kgOrg.-N/kgVSS·d의 슬러지 부하율에서 최대 가수분해속도가 얻어졌으며, 그 이상의 슬러지부하율에서는 가수분해속도가 감소되었으며, 고농도 요소 유기질소 농도 200mg/L부터 질산화균 *Nitrosomonas*에 저해를 주기 시작하는 것을 확인하였다.

3.1.2. 질산화율

질산화정도는 유입수와 유출수의 총킬달질소(TKN=유기질소+암모니아성 질소), 유기질소 및 암모니아성 질소의 농도로서 파악할 수 있다.

Fig. 6은 실험기간동안 Jet Loop 반응기에 유입된 화학비료폐수 시료의 총킬달질소, 유기질소 및 암모니아성질소 농도의 유입 및 유출 농도와 TKN제거율을 나타내었다.

운전 기간동안 TKN의 유입 농도는 401~529mg/L로 높았으며, TKN을 유발하는 암모니아성질소와 유기질소의 분포가 서로 큰 차이를 나타내면서 유입되었음에도 불구하고 유출수의 암모니아성질소와 유기질소의 농도는 거의 일정하게 얻어졌다. 이러한 질산화의 결과로 TKN의 제거율은 약 80~98%에 달하였다.

일반적으로 TKN의 질산화율은 유입 TKN 용적

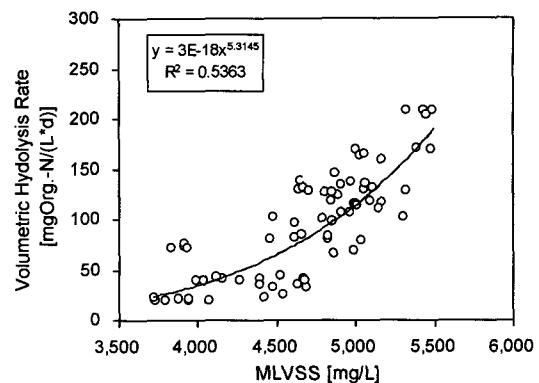


Fig. 4. Effects of biomass concentration on the specific volumetric organic nitrogen.

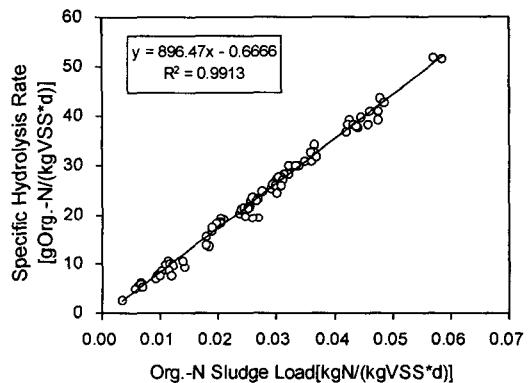


Fig. 5. Specific hydrolysis rate as a function of sludge load.

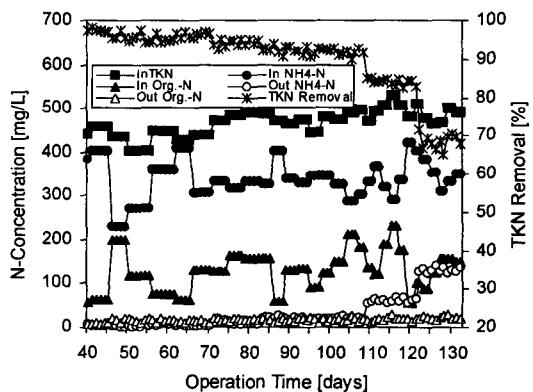


Fig. 6. Variations of nitrogen concentration in the Jet Loop Reactor for chemical fertilizer wastewater.

부하율에 영향을 받는데, Fig. 7은 Jet Loop 반응기에서 유입 TKN 용적부하율에 따른 TKN 제거율을 나타낸 것이다.

유입 TKN 용적부하율이 최소 $0.16 \text{ kgTKN/m}^3\cdot\text{d}$ 에서 최대 $0.82 \text{ kgTKN/m}^3\cdot\text{d}$ 로 증가되면서 운전된 결과 TKN 제거율은 최소 64.8%에서 최대 98.3% 얻어졌다. 이때 유출 $\text{NH}_4^-\text{-N}$ 농도는 $1\sim140\text{mg/L}$ 로 큰 차이를 나타내었다.

용적부하율 $0.5 \text{ kgTKN/m}^3\cdot\text{d}$ 이하에서는 정상적인 질산화로 90%이상의 TKN 제거율에 도달한 반면, $0.75 \text{ kgTKN/m}^3\cdot\text{d}$ 이상에서 TKN 제거율이 급속히 떨어졌다. 이와 같은 결과는 폐수에 DNT 생산 공정에서 발생하는 Toluene, Cresol, DNT 등의 유기화학 물질들이 함유되어 있어 질산 박테리아에 저해를 주는데 원인이 있다. Tomlinson 등¹⁴⁾에 의하면 $11.4\sim16.5\text{mg/L}$ 의 Cresol은 75%의 암모니아성 질소 산화에 저해를 준다고 하였다. 따라서 Jet Loop 반응기에서 화학비료 폐수의 TKN을 질산화시킬 경우 90%이상의 안정적인 질산화율을 얻기 위한 TKN 용적부하율은 $0.5 \text{ kgTKN/m}^3\cdot\text{d}$ 이하로 운전되어야 할 것이다.

질산화될 TKN의 암모니아성 질소가 질산 박테리아의 기질로 이용되는 질산화에서 TKN-슬러지 부하율은 중요한 운전인자이다. Fig. 8은 TKN-슬러지 부하율에 따른 TKN 제거율과 비체적 질산화 속도를 나타낸 것이다.

슬러지 부하율 $0.04\sim0.08 \text{ kgTKN/kgVSS}\cdot\text{d}$ 의 운전범위 내에서는 약 95%의 TKN 제거율로 큰 차이가 없었다. 그러나 그 이상의 슬러지 부하율에서 $0.15 \text{ kgTKN/kgVSS}\cdot\text{d}$ 까지 증가된 경우 TKN 제거율은 급속히 감소하였다.

이는 반응조내 유지되는 미생물 농도는 일정한데 유입 TKN 부하량이 증가되면서 야기되는 독성물질 부하량 증가 또는 짧은 수리학적 체류시간 등의 영향을 받는 것으로 판단된다.

TKN-슬러지부하율이 $0.04 \text{ kgTKN/kgVSS}\cdot\text{d}$ 로 최저일 때 비체적질산화속도는 $6.5 \text{ mgTKN/L}\cdot\text{h}$ 이며 $0.12 \text{ kgTKN/kgVSS}\cdot\text{d}$ 에서 약 $23 \text{ mgTKN/L}\cdot\text{h}$ 으로 최고에 달하였다. 그러나 $0.14 \text{ kgTKN/kgVSS}\cdot\text{d}$ 로 가장 높게 유지된 슬러지 부하율에서는 Fig. 7에서처럼 최대 TKN슬러지부하율에서 질산화속도가 감소하는 것과 유사하게 질산화속도가 감소하기 시작하였다.

3.2. 후단 무산소조에서 탈질화율

Jet Loop 반응기에서 NH_4^+ 의 질산화로 생성된 NO_3^- 는 후단 무산소조로 유입되어 종속영양미생물인 탈질 박테리아에 의하여 분자 질소인 N_2 로 전환되므로 탈질상태는 유출수의 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 와 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도로 확인할 수 있다.

여기서는 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 농도는 6mg/L 이하로 유입되어 무시하고 여기에 나타내지는 않았다.

Fig. 9는 실험기간동안 후단의 무산소조에 유입

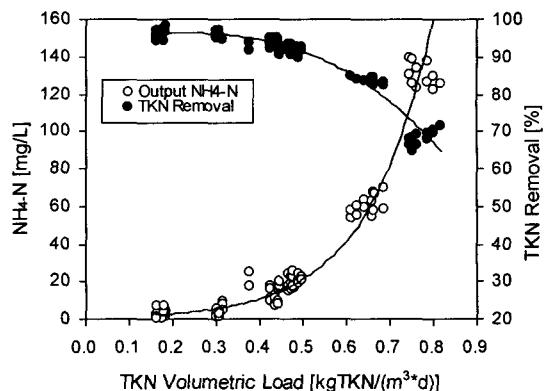


Fig. 7. TKN removal efficiency in dependence on TKN volumetric load in the Jet Loop Reactor for chemical fertilizer wastewater.

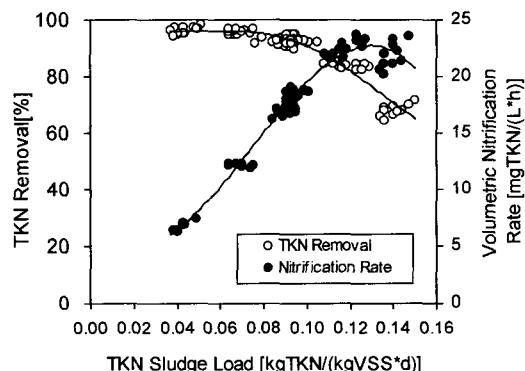


Fig. 8. TKN removal efficiency and volumetric nitrification rate as a function of TKN-sludge load in the Jet Loop Reactor for chemical fertilizer wastewater.

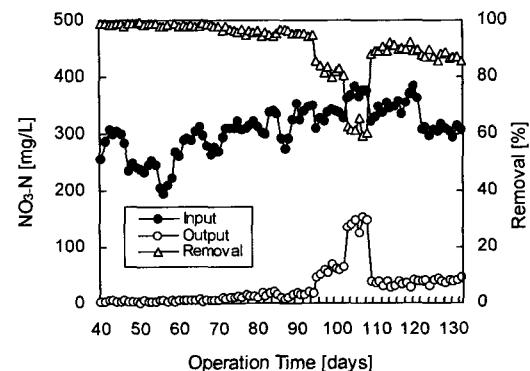


Fig. 9. Variations of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration and removal in the anoxic tank for chemical fertilizer wastewater.

및 유출되는 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 농도와 탈질율을 나타낸 것으

로 외부탄소원으로 메탄올을 주입하고 슬러지 반송량을 포함한 유입수량에 대한 수리학적 체류시간이 약 30시간에서 9시간으로 감소시키면서 운전하여 얻어진 것이다.

생물학적 탈질을 위하여 무산소조로 유입되는 NO_3^- -N은 최소 194mg/l에서 최대 384mg/L로 농도에 큰 차이를 나타내었다. 이러한 유입수 농도로 운전 40일째부터 70일까지 수리학적 체류시간이 30시간에서 17시간으로 변화시켜 운전하였지만 유출 NO_3^- -N 농도가 7mg/L이하로 거의 일정하게 얻어져 탈질율은 평균 98%이상에 도달하였다. 반면 95일과 108일 사이에 탈질율이 갑자기 감소되었는데, 이는 메탄올 주입량이 부족하였기 때문이다.

3.2.1. 외부탄소원 주입량

Table 1에 나타난 바와 같이 화학비료폐수의 성상이 BOD_5 가 평균 146mg/L로서 총질소의 평균농도 655mg/L에 대하여 단지 20%에 불과하며, 이와 같은 유기물도 이미 Jet Loop 반응기에서 호기 산화되었기 때문에 무산소조로 유입되는 유기물량의 거의 무시된다. 따라서 종속영양미생물인 탈질균에 전자공여체로 이용되는 유기탄소는 외부에서 필수적으로 공급되어야 탈질이 가능하다.

유기탄소원으로 메탄올을 주입한 탈질 실험에서는 12시간의 수리학적 체류시간(HRT)에 의한 NO_3^- -N용적부하율 0.45 kg NO_3^- -N/m³·d와 27~30°C 온도에서 메탄올을 0, 2, 2.5 및 3 kg CH_3OH /kg NO_3^- -N 주입하여 얻어진 탈질율을 Fig. 10에 나타내었다.

메탄올을 전혀 주입하지 않은 경우 약 18%의 탈질율이 얻어졌는데, 이는 미생물의 내생 유기탄소(endogenous carbon)가 탈질균에 전자공여체로 기

여한 것으로 판단된다. 메탄올 주입량을 2.0에서 3.0 kg CH_3OH /kg NO_3^- -N으로 점차 증가시킬 경우 탈질율이 각각 약 60%에서 95%로 상승하였다.

이론적인 주입량 2.47 kg CH_3OH /kg NO_3^- -N에 상응하는 2.4~2.5 kg CH_3OH /kg NO_3^- -N 주입 한 경우 80%로 완전한 탈질화는 이루어지지 않았다. 이는 종속영양미생물이 호기조건인 Jet Loop 반응기로부터 무산소조로 유입되는 질산염 및 슬러지 혼합액에 함유된 용존산소를 호흡하면서 메탄올을 소비하기 때문이다. 따라서 95% 이상의 탈질율을 얻기 위한 메탄올 주입량은 McCarty 등¹⁵⁾의 메탄올 요구량 계산식에 용존산소가 고려된 것처럼 이론적 요구량 보다 높은 약 3 kg CH_3OH /kg NO_3^- -N이 주입되어야 한다.

이와 같은 결과는 생물학적 탈질율이 탈질균에 전자공여체로 이용되는 유기탄소 농도에 의존하며 탈질될 NO_2^- -N 또는 NO_3^- -N 농도에는 거의 독립적이다. 이는 Barnard¹⁶⁾의 유기탄소와 NO_3^- -N 농도가 제한되지 않는 한 탈질속도는 미생물 농도에 비례하는 영차 반응을 나타낸다는 것과 Bishop 등¹⁷⁾이 메탄올이 충분히 주입된 가운데 Batch 실험에서 NO_2^- + NO_3^- 가 반응시간에 비례적으로 감소하는 영차 반응으로 탈질될 질산염의 농도에 독립적이라고 보고한 것으로 확인할 수 있다. 따라서 무산소조내에 충분한 유기탄소 및 탈질 박테리아가 유지되고 적정 수리학적 체류시간이 주어질 경우 완전한 탈질이 가능하다는 것을 알 수 있다.

메탄올 주입량에 따른 탈질율을 Fig. 11에 나타낸 비탈질속도를 가지고 비교할 수 있다.

메탄올을 주입하지 않은 상태에서 endogenous carbon을 이용하여 얻어진 비탈질속도는 약 1.5 mg NO_3^- -N/gVSS·h에 달하였다. 그러나 메탄올 주입

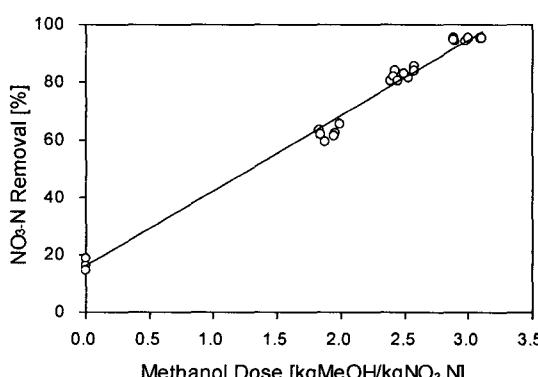


Fig. 10. NO_3^- -N removal efficiency as a function of methanol dose for chemical fertilizer wastewater.

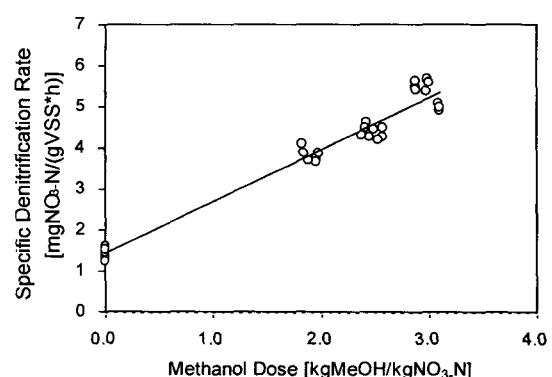


Fig. 11. Specific denitrification rate as a function of methanol dose for chemical fertilizer wastewater.

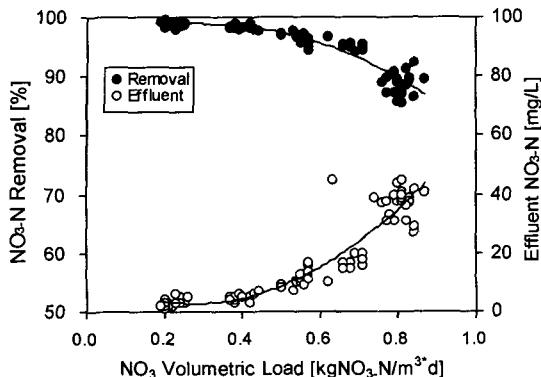


Fig. 12. NO_3^- -N removal and specific denitrification rate as a function of NO_3^- -N volumetric load for chemical fertilizer wastewater.

량을 2~3 kg CH_3OH /kg NO_3^- -N로 증가시킬 경우 탈질속도는 각각 약 3.8 및 5.5 mg NO_3^- -N/gVSS · h로서 주입하지 않은 경우에 비해 각각 약 2.5 및 3.5배 증가하였다.

이와 같이 얻어진 탈질 속도를 Henze 등¹⁸⁾의 연구 결과와 비교해 볼 때 27°C 온도와 도시하수에서 endogenous carbon에 의한 탈질속도 약 1.5 mg NO_3^- -N/gVSS · h와 동일하게 얻어졌지만, 메탄올이 충분히 주입된 경우 얻어진 약 5.5 mg NO_3^- -N/gVSS · h의 탈질속도에 비해 27%에 불과하다. 이는 도시하수와는 달리 화학비료폐수에 일부 유기물질들이 독성을 유발하고 비탈질화속도에 반비례하는 미생물농도(MLVSS)를 5,000mg/L 이상으로 높게 유지하였기 때문이다.

3.2.2. NO_3^- -N 부하율의 영향

탈질율은 무산소조의 단위 용적당 유입되는 NO_3^- -N 부하량의 영향을 받는데, 이를 살펴보기 위해 NO_3^- -N 용적부하율에 대한 NO_3^- -N제거율과 유출 NO_3^- -N농도를 Fig. 12에 나타내었다.

NO_3^- -N 용적부하율이 약 0.7 kg NO_3^- -N/m³ · d까지 운전된 결과 95%이상의 탈질율을 얻는 것이 가능하였다.

탈질화의 동력학에 의한 탈질화속도는 영차 반응으로 미생물 농도에 비례함에 따라 무산소조의 유입 NO_3^- -N부하량에 대한 미생물량의 비인 NO_3^- -N 슬러지부하율 역시 중요한 운전 지표이다¹⁶⁾.

Fig. 13은 탈질을 위한 유기탄소가 충분히 존재하는 가운데 NO_3^- -N슬러지부하율에 따라 얻어진 NO_3^- -N탈질율을 나타낸 것이다.

슬러지 부하율이 0.04 kg NO_3^- -N/kgVSS · d로 낮게 유지될 때 98% 이상의 탈질율이 얻어졌다. 그러나 슬러지 부하율이 점차 증가되어 0.15 kg NO_3^- -N/

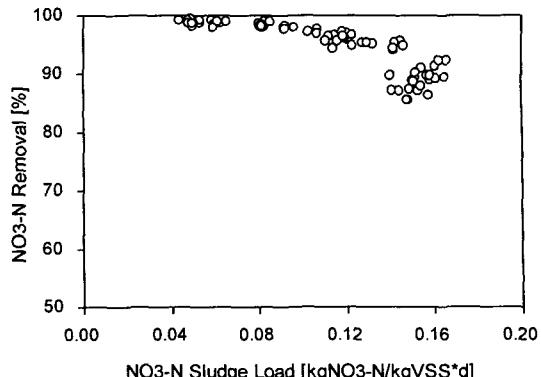


Fig. 13 NO_3^- -N removal efficiency as a function of NO_3^- -N sludge load for chemical fertilizer wastewater.

kgVSS · d 이상인 경우 NO_3^- -N 제거율이 85%로서서히 감소하였다.

화학비료폐수의 생물학적 질소제거 시 무산소조에서 95%이상의 탈질율을 얻는데 필요한 슬러지부하율은 0.12 kg NO_3^- -N/kgVSS · d이하로 운전 되어야 할 것이다. 이러한 결과는 Morawe¹⁹⁾가 도시 쓰레기 매립장 침출수를 후단탈질 시스템에 유기탄소원으로 초산을 주입하여 탈질시킨 결과 슬러지 부하율 0.17 kg NO_3^- -N /kgVSS · d이하에서 완전한 탈질이 이루어진 것과 유사하다.

4. 결 론

본 연구는 Jet Loop 반응기를 이용한 후단탈질시스템(Post-denitrification system)으로 유기탄소가 거의 없고 고농도 질소를 함유한 화학비료폐수를 처리하였다. 현장에 Pilot Plant를 설치하여 질산화 및 탈질에 필요한 최적 설계인자를 도출하였으며, 그 결론은 다음과 같다.

- 1) 유기질소는 유입평균농도 126mg/L에서 유출평균농도 16.4mg/L로 평균 86% 가수분해 되었다. 이 때 MLVSS농도가 3,000mg/L에서 5,500mg/L로 증가되면 가수분해 속도는 23 mgOrg.-N/L · d에서 204 mgOrg.-N/L · d로 약 9배 증가되어 미생물농도에 큰 영향을 받았다.
- 2) 안정적 질산화(90%이상)는 유입수의 평균온도 28°C, 유입평균 TKN농도 475mg/L에서 TKN 용적부하율이 0.5 kgTKN/m³ · d이하, TKN 슬러지부하율 0.1 kgTKN/kgVSS · d이하, SRT 8일이상 유지시 얻어졌다. 또한, 비체적질산화속도는 최대 18 mgTKN/L · h에 도달하였다.
- 3) 탈질율은 유출 NO_3^- -N농도 20mg/L이하로 95% 이상이었다. 이 경우 무산소조에 메탄올 3 kg

$\text{CH}_3\text{OH}/\text{kgNO}_3^- \cdot \text{N}^{\circ}$ 요구되며, $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 용적부하율 $0.7 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, 슬러지부하율 $0.12 \text{ kg NO}_3^- \cdot \text{N} / \text{kgVSS} \cdot \text{d}^{-1}$ 으로 운전되었으며, 이때 비탈질속도는 각각 $5.5 \text{ mg NO}_3^- \cdot \text{N/gVSS} \cdot \text{h}^{-1}$ 이었다.

참 고 문 헌

- 1) Sato, K., 2000, Advanced Wastewater treatment and National Land Conservation, Korea Solid Waster Engineering Society, Proceeding of International Colloquium on Environmental Techniques, April 22-23, 93-111pp.
- 2) 고경숙, 1999, 유기물부하가 낮은 하수처리장의 처리효율 개선과 탈질, 동아대학교 대학원 박사학위논문, 1-3pp.
- 3) Kim S. S. and S. M. Kim, 1999, Present Status and Future of Organic Waste Management in Korea, International Symposium of Bio-Recycling/Composting in Sapporo, Japan, Sept. 6-8.
- 4) 김춘희, 1999, 간헐폭기방법에 의한 저 C/N비 하수의 질소제거, 동아대학교 박사학위논문, 11-12pp.
- 5) Leistner, G., G. Mueller, G. Sell and A. Bauer, The bio-tower reactor - a tower-type biological waste water purification plant, Chem. Ing. Tech., 51(4), 288-294.
- 6) Blenke, H., 1999, Loop reactor, Adv. Biochem. Eng., 13, 121-214.
- 7) Blenke, H., 1985, Biochemical loop reactors, In: Biotechnology Edited by Braer, Verlag Chemie, Weinheim, 2, 465-517.
- 8) Wachsmann, U., N. Raebiger, and A. Vogelpohl, 1984, The compact reactor - A newly developed loop reactor with a high mass transfer performance, Ger. Chem. Eng., 7, 39-44.
- 9) Naundorf, E. A., D. Subramanian, N. Raebiger, and A. Vogelpohl, 1985, Biological treatment of waste water in the compact reactor, Chem. Eng. Process, 19, 229-233.
- 10) Wilhagen, H., F. Schneider, A. Vogelpohl, S. Geissen and D. Weichgrebe, 1992, Pilot test of biological treatment of brewery effluent using the HCR system at Gilde Brewery in hanover, Brauwelt international III, 294-298pp.
- 11) Sumner, J. B. and G. F. Somers, 1974, Chemistry and methods of enzymes, Academic Press Inc., New York, 55-61pp.
- 12) Guhr, H. and G. Rudolf, 1979, Zum Abbauverhalten von Harnstoff im Wasser, Acta hydrochem. hydrobiol., 7(2), 245-253.
- 13) Nyhuis, G., 1985, Beitrag zur den Moeglichkeiten der Abwasserbehandlung bei Abwaeßern mit erhoehten Stickstoffkonzentrationen, Veroeffentlichungen des ISAH, Heft, 61pp.
- 14) Tomlinson, T. G., A. G. Boon and G. N. A. Trotman, 1966, Inhibition of Nitrification in the activated sludge process of sewage disposal, J. Appl. Bact., 29, 266-291.
- 15) McCarty P. L., L. Beck and P. Amant, 1969, Biological Denitrification of Wastewaters by Addition of Organic Materials, Proc. of the 24th Purdue Ind. Waste Conf., Purdue Univ., Lafayette, Ind., 81-92pp.
- 16) Barnard, J. L., 1975, Nutrient Removal in Biological System, British Journal of Water Pollution Control, 75, 228.
- 17) Bishop, D. F., J. A. Heidman and J. B. Stemberg, 1976, Single-Stage Nitrification-Denitrification, J. WPCF, 48, 520.
- 18) Henze Christensen, M. and P. Harremoes, 1977, Biological Denitrification of Sewage, A literature review, Prog. Water Techn., 8, 509-555.
- 19) Morawe, B., 1995, Nachgeschaltete Denitrifikation unter nutzung der Belebtschlammadsorption, Clausthal-Zellerfeld CUTEC-Schriftenreihe Papierflieger, 15pp.