

## 수정된 MLE 공정을 이용한 Full-Scale에서의 돈사분뇨처리

황인수 · 민경석<sup>\*,†</sup>

상주시축산폐수처리사업소

<sup>\*</sup>경북대학교 환경공학과

## Piggery Waste Treatment using Improved MLE Process in Full-Scale

In-Su Hwang · Kyung-Sok Min<sup>\*,†</sup>

Office of Livestock Wastewater Treatment Plant, Sanju city

<sup>\*</sup>Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

(Received 4 May 2006, Accepted 30 June 2006)

### Abstract

The improved MLE (modified Ludzack-Ettinger) process was operated for piggery waste treatment in full-scale public livestock waste treatment plant. The treated waste from bioreactor was suitable for the strict effluent standard of 200 mgCOD/L and 60 mgTN/L as it was dewatered chemically without settling tank and passed through filtration process. Though this treatment method produced a great deal of sludge (6.4 m<sup>3</sup> per m<sup>3</sup> dewatered piggery waste) it was able to accomplish predominant effluent quality by removing non-biodegradable COD and color without advanced oxidation process as ozone, fenton and etc.. The nitrogen removal efficiency of bioreactor was rapidly declined from March to May (from 0.016 to 0.005 kgN/kgVSS-day) when disinfection is in earnest as well as from warm season when reactor temperature rises higher than 35°C (from 0.016 to 0.008 kgN/kgVSS-day). This study proves that counterplanes for infection residuals, bioreactor temperature and dewatering sludge reduction are necessary for piggery waste treatment.

**keywords** : Improved MLE process, Infection residuals, Piggery waste, Sludge reuse, Temperature

### 1. 서론

축산분뇨는 고농도의 유기물, 질소 및 인은 물론 색도를 포함하고 있으므로 물리·화학적 처리나 생물학적 처리 등의 단독공정으로는 세계적으로도 가장 엄격한 규제인 COD 200 mg/L 및 T-N 60 mg/L를 만족시키기 어려운 현실이다. 특히 국내에서 발생하는 전체 축산분뇨발생량의 60% 이상을 차지하고 있는 돈사분뇨는 다른 축산분뇨에 비하여 고농도 유기물 및 고형물과 질소를 함유하고 있을 뿐 아니라(140 gCOD/L, 96 gTSS/L, 12 gTKN/L), 대부분 고액분리가 힘든 슬러리형 돈사에서 배출되어 처리에 많은 비용과 문제점을 야기시키고 있다(정, 2001).

최근 정부는 가축분뇨 관리 및 이용대책(농림부 등, 2004)을 마련하였으나, 가축분뇨는 전체 오·폐수량의 0.6%인 반면에 오염물질 발생부하는 25.8%를 차지하는 등 처리에 많은 문제를 가지고 있다. 현행 법상 대규모 시설은 자체정화처리를 하도록 하고 있으나 실제로 적정처리가 어렵고, 해양투기나 단순 분뇨처리를 위한 퇴비화에 집중되어 있어서 향후 해양투기 금지 등 많은 문제가 발생할 것으로 예상된다. 더군다나 축산분뇨공공처리시설의 경우 2003년도

가동율이 시설용량대비 64.5%로 낮을 뿐만아니라 고농도의 혼합분뇨 유입 및 시설의 부식에 따른 노후화 등으로 인하여 처리효율이 저하되고 있는 실정이다. 현실적으로 우리나라의 축산분뇨공공처리시설 방류수의 배출허용기준은 상당히 엄격하기 때문에 배출허용기준을 만족시키기 위해서는 복잡한 공정과 처리비용의 상승 등 해결해야 할 많은 문제들이 산재해 있다(Ra et al., 2000). 엄격한 방류수질을 맞추기 위한 방법으로 고도화 시설이 추가됨에 따라 많은 비용이 발생하고, 공정의 복잡화와 건설비의 상승을 초래한다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 생물학적 처리를 거친 후, 처리수를 전량탈수함으로써 난분해성 COD를 제거할 수 있는 방법이 많이 채택되고 있다. 이 공법은 MLE 공정을 수정한 것으로서 환경부(2004) 자료에 의하면 국내 축산분뇨공공처리시설 중 40%이상이 채택하고 있다(Table 1).

이 공법은 생물반응조 내의 미생물에 의한 흡착, 중합, 축합 등의 작용에 의한 분자의 거대화와 가용성 유기물의 고형화를 유도하여 정화하는 생물학적 처리과정과 거대화된 분자 및 고형화된 유기물에 무기 및 유기응집제를 첨가하여 침전조 없이 전량 강제고액분리(탈수)를 실시한 후 화학적 처리방식을 거치게 됨으로서 고농도 유기성 폐수를 정화하는 방식이다. 그러나 펜톤이나 오존 등 고도산화공정이 포함되어 있지 않는 장점이 있으나, 탈수시에 슬러지가 다량 발생하는 문제점을 가지고 있다.

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

ksmin@knu.ac.kr

본 연구에서는 돈사분뇨를 단독처리하는 시설로서 수정된 MLE공정을 적용하여 전국적으로 우수한 방류수질을 유지하고 있는 S시 축산분뇨공공처리시설에서 슬러리형 돈사분뇨의 처리 및 운영현황을 실제 운전경험에 근거하여 분석하였다.

## 2. 연구대상 및 방법

### 2.1. Full-scale 축산분뇨공공처리시설 현황

유입된 돈사분뇨는 1차적으로 스크린간격 6 mm인 50 m<sup>3</sup>/hr 용량의 협잡물처리기에서 20 rpm의 로터리 스크린과 17 rpm의 스크류 프레스로 협잡물을 제거한 후 침사조에 유입하였다. 18 m<sup>3</sup>/hr 처리용량의 원심분리기에서는 침사조에서 유입한 축산분뇨를 2,600 rpm으로 원심분리하여 0.1 mm 이상의 미세입자를 98%이상 제거한 후 저류조로 이송하도록 설계되었다.

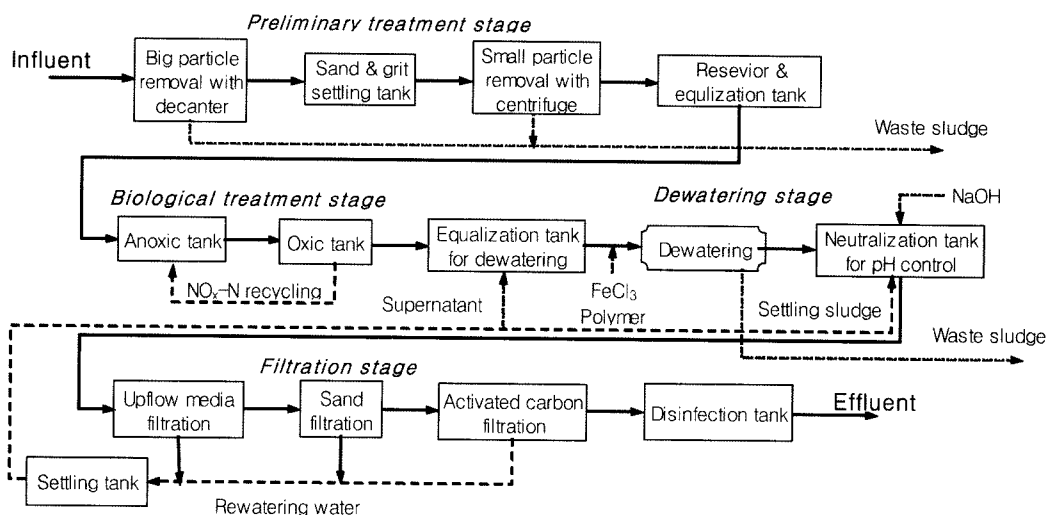
생물반응조는 무산소-포기단계를 거치는 수정된 MLE 공정으로 운전되며, 무산조조와 포기조는 하나의 반응조에서 격막을 설치하여 구분하였다. 포기조에는 35.4 m<sup>3</sup>-air/분 용량의 브로와 3대로 연속적으로 포기 및 혼합하였으며, 무산소조에는 1,750 rpm으로 운전되는 500 m<sup>3</sup> 용량의 수중믹서 2대를 설치하여 연속적으로 반응조액을 혼합하였다.

생물학적으로 처리된 포기조액은 침전조없이 탈수저장조로 이송하여 전량탈수하였으며, 탈수여액은 담체를 이용한 상향류여과, 모래여과 및 활성탄여과를 순차적으로 거쳐 유출 고형물 및 색도를 제거하고 방류하였다. Fig. 1은 처리공정도를 나타낸 것이다.

시료는 매일 오전 8~9시에 일정하게 채수하였으며, COD, SCOD, SS, TKN, T-P, S-P 등은 Standard methods(APHA et al., 1998)에 준하여 측정하였다. 알칼리도는 Buchauer (1998)의 적정법을 사용하였으며, 용존성분은 공극이 0.5 μm, 두께 0.19 mm인 ADVANTEC MFS사의 유리섬유여과

**Table 1.** Installation of improved MLE system with whole dewatering after biological treatment in livestock waste treatment plant in Korea

Region	Capacity (m <sup>3</sup> /day)	Installation year	Installation cost (million-won)		Remark
			Total cost	cost per m <sup>3</sup>	
<b>Total (average)</b>	<b>1,905 (136)</b>	<b>14 places</b>	<b>105,723 (7,552)</b>	<b>55.5</b>	
Paju	200	2001	9,300	46.5	only livestock waste
Yuncheon	150	99	7,500	50	only livestock waste
hwingsung	100	99	4,402	44	only livestock waste
Nonsan	250	96	12,351	49.4	only livestock waste
Kimje	200	99/2000	9,689	48.4	only livestock waste
wanju	120	99	3,935	32.8	only livestock waste
Jinan	100	2000	8,171	81.7	only livestock waste
Sunchang	100	95/99	7,000	70	co-treatment with nightsoil
Naju	150	2003	8,544	56	only livestock waste
Kurye	75	2000	5,530	73.7	only livestock waste
Hampyung	130	2000	7,277	56	co-treatment with sewer water
Sangju	80	2001	6,596	82.5	only livestock waste
Haman	150	2000	7,448	49.7	co-treatment with sewer water
Hamyang	100	2000	7,980	79.8	co-treatment with sewer water



**Fig. 1.** Flow scheme of the livestock waste treatment plant.

로 여과한 후 측정하였다. 탈수슬러지는 폐기물분석법으로 지정폐기물 항목을 측정하였다.

## 2.2. 돈사분뇨 성상과 운전특성

S시 축산분뇨공공처리시설에는 돈사폐수만이 유입되고 있으며, 90%이상이 분과노가 분리되지 않는 슬러리 돈사에서 발생하고 있다. Table 2에 유입 돈사분뇨와 전처리를 거친 생물반응조 유입 돈사분뇨의 특성을 요약하였다. 본 처리장의 유입 원분뇨 설계치는 COD, SS, TKN, NH<sub>4</sub>-N 및 T-P가 각각 60,000 mg/L, 22,000 mg/L, 4,500 mg/L, 3,600 mg/L 및 800 mg/L로서 실제 유입 농도는 설계치보다 매우 높았다. 특히, 돈사분뇨처리에 문제가 되는 TKN은 설계치보다 무려 83%가 더 높은 8,250 mg/L로 유입되었으며, 용존성 질소인 NH<sub>4</sub>-N은 설계치보다 44%가 높은 5,190 mg/L였다. TKN에 대한 NH<sub>4</sub>-N 비율은 약 63%였다. 원분뇨의 TKN에 대한 중탄산알칼리도 비율은 약 1.6이었으며, TKN에 대한 TCOD 비율은 약 10.2였다.

전처리를 거친 생물반응조 유입분뇨의 설계치는 COD, SS, TKN, NH<sub>4</sub>-N 및 T-P가 각각 45,600 mg/L, 13,100 mg/L, 4,050 mg/L, 3,600 mg/L 및 760 mg/L였으며, 설계치보다 약 52% 높은 TKN이 유입되었다. 계절에 따른 전처리한 분뇨의 성상의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았는데, 이는 유입되는 돈사분뇨의 90%이상이 계절적 성상의 변화가 적은 슬러리 돈사에서 발생할 뿐 아니라 전처리한 후 저류조에서 충분히 혼합 및 균등화된 후 생물반응조로 유입되기 때문으로 사료된다. 박 등(2003)도 돈사형태 및 계절별 축산폐수의 특성에 관한 연구를 수행한 결과, 재래식 돈사의 경우에는 겨울철에 비하여 청소수와 음용수의 사용량이 증가하는 여름철에 농도가 낮아지는 현상을 보였다. 그러나 슬러리 돈사의 경우 pH는 계절에 따라 다소 차이를 보였으나 BOD, COD, SS, T-N 및 T-P는 거의 변화

가 없었다고 보고하였다. TKN에 대한 NH<sub>4</sub>-N 비율은 약 67%였으며, TKN에 대한 중탄산알칼리도 비율과 TKN에 대한 TCOD 비율은 각각 약 1.9 및 8.4였다. 질소제거에 있어서 TCOD/TKN의 비율은 매우 중요하다. Yang 등(1999), Su 등(1997) 및 Bortone 등(1992)은 TCOD/TN이 각각 4.3, 8.2 및 8.4인 돈사폐수를 처리한 결과 각각 92.4%, 45% 및 88~93%의 TN을 제거하였다고 보고하였으며, Osada 등(1991)은 BOD/TN이 2.2인 폐수를 처리하여 72.2%의 TN을 제거하였다. 한편 호(1999)는 TCOD/TN이 1.7인 축산폐수처리장 혐기성 소화조 유출수를 처리한 결과 아질산화-탈질공정을 이용하여 29~48.9%의 TN 제거효율을 보였으며, Eum 등(2002)과 Choi 등(2005)은 아질산화-탈질공정으로 90%이상의 질소를 제거하기 위해서는 TCOD/TKN이 6이상이어야 한다고 보고하였다.

## 2.3. 생물반응조의 운전조건

Fig. 2는 생물반응조의 실제 운전자료를 요약한 것이다. 생물반응조는 무산소조 640 m<sup>3</sup> 및 포기조 1,350 m<sup>3</sup>로 구성되었다. 무산소조로 유입된 일일 60 m<sup>3</sup>의 분뇨는 포기조로 540 m<sup>3</sup>을 순환시켰으며, 자연유하식으로 다시 480 m<sup>3</sup>(Q<sub>r</sub>=8Q)을 무산소조로 반송하였다. COD 부하는 1.8 kgCOD/m<sup>3</sup>-day였으며, 질소부하는 0.3 kgTKN/oxic m<sup>3</sup>-day였다. 포기조는 MLSS 12,500~22,900 mg/L(평균 17,100 mg/L) 및 MLVSS 8,500~15,400 VSSmg/L(평균 12,200 mg/L)로 운전하였다.

## 3. 결과

### 3.1. 온도와 돈사 소독에 따른 질소제거 특성

Fig. 3은 생물반응조의 온도상승에 따른 pH와 용존성 질소인 NH<sub>4</sub>-N과 NO<sub>x</sub>-N의 변화를 나타낸 것이다. 생물반응조

Table 2. Characteristics of piggery waste in full-scale public treatment plant

Parameter	Raw waste		Waste into reactor*	
	Range	Average±S.D	Range	Average±S.D
pH	7.6~8.6	8.1±0.5	7.9~8.7	8.3±0.2
TCOD	46,600~156,600	68,000±14,300	28,500~85,800	58,900±8,950
SCOD	12,400~46,800	20,500±9,600	16,100~49,700	22,100±8,870
TKN	6,170~10,900	8,250±1,940	3,890~9,190	6,850±1,460
NH <sub>4</sub> -N	3,800~7,900	5,190±1,240	3,440~5,880	4,610±1,690
NO <sub>2</sub> -N	-	-	-	-
NO <sub>3</sub> -N	-	-	-	-
TSS	19,400~246,000	34,100±32,900	9,700~28,400	26,900±4,860
VSS	11,600~24,800	18,200±9,330	13,100~16,800	15,400±1,240
T-P	608~2,380	929±217	540~2,010	864±416
S-P	445~880	520±110	503~717	568±81
BA(as CaCO <sub>3</sub> )	6,900~11,400	9,200±2,480	7,900~13,400	9,350±2,750
BA/TKN	0.8~2.4	1.6±0.4	1.1~2.6	1.9±0.3
TCOD/TKN	8.6~15.2	10.2±3.5	5.4~14.2	8.4±1.8

Note) \* : after preliminary treatment

Unit : mg/L except pH, BA/TKN and TCOD/TKN ratio

S.D : standard deviation

BA : bicarbonate alkalinity

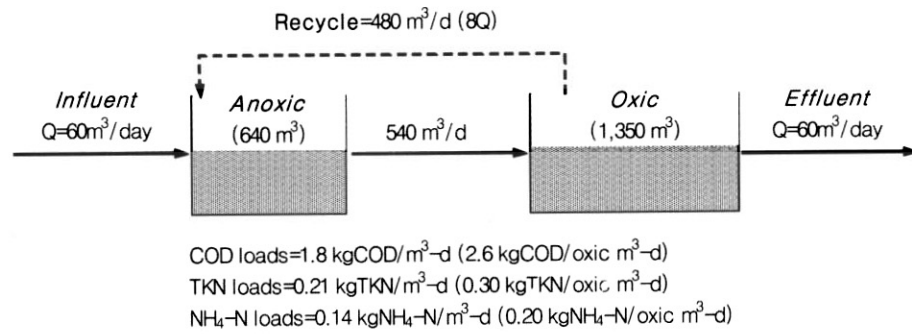


Fig. 2. Biological treatment scheme of full-scale plant.

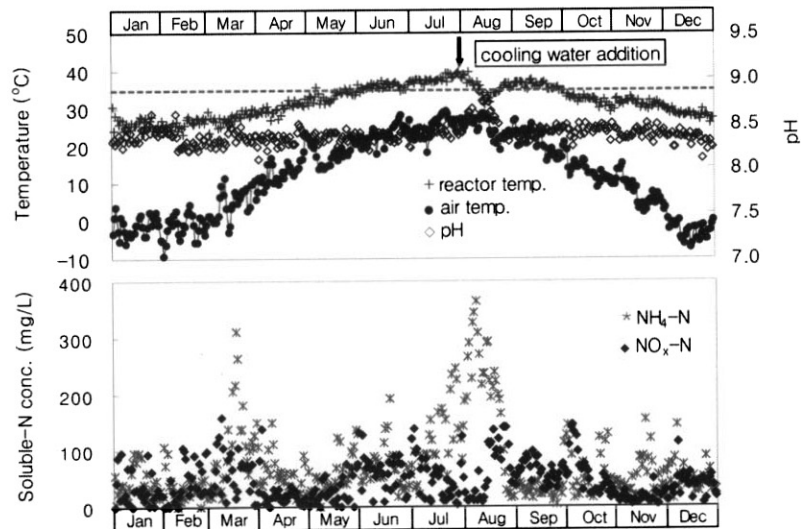
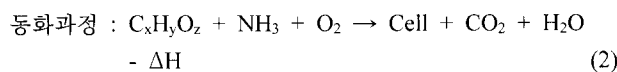
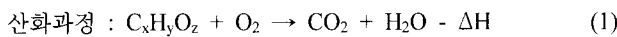


Fig. 3. pH, temperature and nitrogen concentration in oxidic reactor.

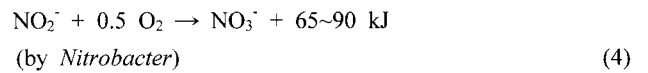
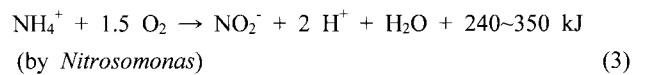
온도는 일년을 통하여 약 23~40°C(평균 32°C)범위로 유지되었으며, 산기관에서 미세기포를 생성하기 위하여 압축공기를 주입함에 따라 하절기에는 온도상승 문제가 발생하였다. 따라서 하절기에는 27,500 kcal/hr의 냉각능력을 가진 공기냉각시스템을 이용하여 80°C이상이 되는 압축공기를 약 32°C까지 냉각 후 포기조에 주입하였다. 방역 등으로 인한 분뇨의 유입으로 인하여 포기조 미생물의 활성저해가 발생하는 3~5월에는 포기조에서의 인출량을 감소시켜 MLVSS를 13,000~17,300 mg/L(평균 15,400 mg/L)로 유지하였다.

반응조의 온도상승은 유기물의 분해과정과 질산화 과정에서 발생한다. 본 시설에서 유기물은 미생물에 의한 흡착, 중합 및 축합 등의 작용에 의하여 분자의 거대화 및 가용성 유기물의 고형화를 유도하여 제거하며, 식 (1)과 (2)에 의해 수행된다.



NH<sub>4</sub>-N의 질산화 과정에도 발열이 일어나며(Painter, 1977),

생성된 에너지는 질산화 미생물들이 CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 같은 무기탄소원으로부터 세포구성에 필요한 유기물질을 합성하는데 사용되기도 하지만 하절기 반응조 온도상승의 원인이 된다.



결과적으로 총괄 산화반응식은 식 (5)와 같다.



질산화에 대한 온도의 범위는 연구에 따라 조금씩 상이하게 나타나고 있다. Leslie 등(1980)은 온도는 질산화 미생물의 성장률에 상당한 영향을 미치며, 질산화 미생물의 성장가능 온도는 4~50°C로서 총괄적인 질산화율은 온도감소에 따라 감소하므로 동절기에는 온도하강으로 인한 질산화율의 저하에 상당한 영향을 야기할 수 있으므로 온도유지를 위한 특별한 대책이 있어야 한다고 하였다.

본 연구에서 포기조 온도가 약 35°C보다 높아지는 6월 초에는 온도에 의한 저해현상이 서서히 나타나기 시작하며, 약 37°C 이상이 지속되는 7월 중순부터 급속하게 질산화를 저하하였다. 본 처리시설에서는 더 이상의 포기조의 온도상승을 방지하기 위하여 주입부하를 서서히 낮추고 화살표로 표시한 약 40°C에 이른 시점부터 약 3주간 매일 지하수를 공급하여 포기조 온도를 30°C까지 저하시켰다. 이때 포기조 온도저하와 함께 질산화 활성은 서서히 회복되었으며,  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도는 급속하게 감소하였다.  $\text{NO}_2\text{-N}$ 을 이용한 질산화와 탈질은 많은 장점이 있으나, 포기조에서  $\text{NO}_2\text{-N}$ 은 질산화 활성이 회복될 기간에만 일시적으로 생성되었다. 이는 고농도 유기물의 제거와 TKN의 질산화를 동시에 수행하기 위해서는 DO를 낮게 유지하기가 어려웠으며, SRT가 20일 이상으로 길게 운전되는 등  $\text{NO}_2\text{-N}$  축적 조건이 적당하지 않았기 때문으로 사료된다(황 등, 2006).

Fig. 3에서와 같이, 온도상승에 따른 질산화 저해로 인하여  $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 상승하자 pH도 동시에 상승하였다. 질산화미생물의 성장에 최적 pH는 7.5~8.5의 범위로서, pH 6이하에서는 질산화작용이 일어나지 않는 것으로 알려져 있다(Paintner, 1977). 질산화 활성이 저하된 40°C 부근에서는 약 9까지 상승하였으나, 안정운전기간에는 8.1~8.3으로 유지되었다. Ruiz 등(2003)은 활성슬러지 반응조에서 합성폐수를 사용하여 610 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ , 부하 3.3 kg $\text{NH}_4\text{-N/m}^3\text{-day}$  조건에서 pH 6.15~9.05 및 DO 0.5~5.5 mg/L 범위에서 운전한 결과, pH 6.45~8.95 범위에서는 완전질산화가 일어났다. 그러나 6.45이하와 pH 8.95이상에서는 질산화 자체가 저해되었다. 질산화는 DO 1.7~5.7 mg/L 범위에서는 영향이 없었는데, DO 0.5 mg/L 이하에서는  $\text{NO}_2\text{-N}$  축적이 관찰된 반면에 1.7 mg/L 이상에서는 완전질산화가 일어났다.

동절기에는 온도저하를 방지하기 위하여 공기냉각시스템을 중단하였으며, 외기가 영하로 하강하였을 경우에도 포기조가 23°C 이상으로 유지되어 동절기 온도저하에 의한 질산화저해는 일어나지 않았다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이, 포기조의 온도가 26~30°C인 3월 중순경에도 질산화저해로 인한  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 상승현상을 볼 수 있는데, 이것은 폐수에 함유되어있는 항생물질 및 소독제의 잔류에 의한 미생물 저해현상에 기인한 것으로 사료된다. 일반적으로 돈사분뇨는 사료에 포함된 항생제 뿐만 아니라, 방역기간에 집중적으로 살포하는 각종 항박테리아제 및 항바이러스제의 잔류에 의해 분뇨처리에 문제가 발생한다. 이들 성분에는 Acetone, Allyl alcohol, Chloroform, o-Cresol, Ethanol 등이 함유되어 있으며, 기타 다양한 유기화합물에 의해 질산화 미생물이 저해된다(Soap and Detergent Associatin, 1991). 질산화 미생물은 독성에 매우 민감한 것으로 알려져 있는데, 질산화균의 성장속도가 일반 미생물에 비하여 매우 느리기 때문에 독성의 부정적인 영향을 한층 증폭시킨다. 더욱이 일부 독성물질은 전자공여체로 작용하여 용존산소를 고갈시키는 유기물로 인하여 산소결핍을 야기할 수 있으며(Rittmann et al., 2001), 유기화합물질이 유입될 경우 독성이 제거될 때까지는 질산화가 발생하지 않을 수 있다(최, 1999). 돈사는 연중 방역을 하는 것이 보통이지만, 3~5월에 집중하여 방역을 하게 된다. 따라서 동절기 동안 방역이 감소하였다가 외기의 상승과 함께 본격적인 방역이 개시됨에 따라 초기 미생물의 저해로 인하여 질산화율이 급격하게 감소한 것으로 판단된다. 그러나 3월 초순에 저해된 질산화율은 미생물의 순응과 활성화로 인하여 약 1개월이 경과한 4월 초에는 거의 회복되었다. 질산화 저해현상은 계절에 따른 질소농도와 유입성상에 따른 영향으로도 고려할 수 있는데, 2.2절에서 언급한 바와 같이 본 연구에서는 특이한 계절적 성상의 변화는 보이지 않았다.

Fig. 4는 무산소조의 질소거동을 나타낸 것이다. 무산소조에는 60 m<sup>3</sup>/일의 폐수가 유입되고, 8Q인 480 m<sup>3</sup>/일의 처리수를 포기조로 이송하므로 온도의 변화경향은 포기조와 유사하였다. 그러나 포기조와 비교하여 pH의 경우 0.2~0.3 및 반응조 온도 1.5~2.5°C가 낮게 나타났다. 이러한 현상은 호기조와 달리 유기물 산화와 질산화에 의한 발열반응이

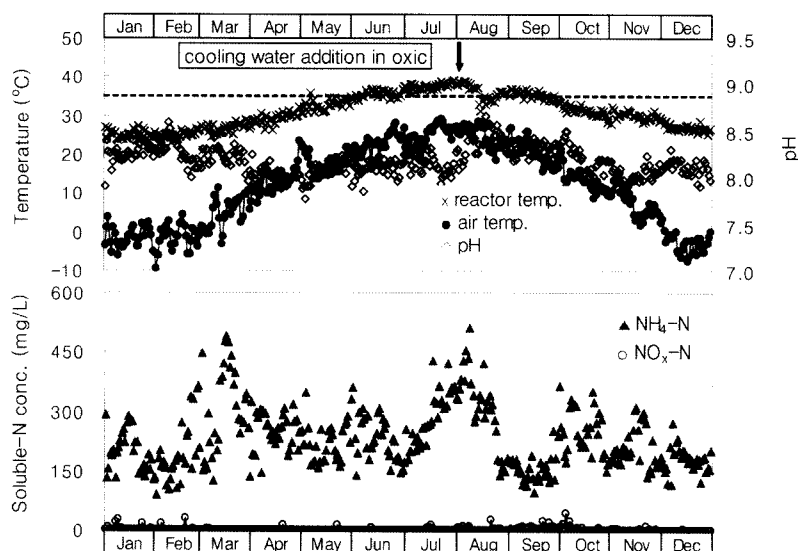


Fig. 4. pH, temperature and nitrogen concentration in anoxic reactor.

일어나지 않으며, 반응조보다 온도가 낮은 반응조 유입수의 유입과 탈질로 인하여 발생한 질소가스 방출에 따른 온도 저하에 기인한 것으로 사료된다. Barnes 등(1983)은 탈질의 온도범위는 0~50°C(적정 10~30°C)의 넓은 범위에서 일어날 수 있으며, 5°C 이하에서는 탈질소효율이 현저하게 감소한다고 하였다. 동절기에는 생물반응조와 외기와의 차이가 약 25~30°C, 하절기에는 약 10~15°C 정도 차이를 보였는데, 무산소조는 발열반응이 동반되는 포기조와는 달리 하절기에도 온도에 의한 미생물활성저하는 현저하게 나타나지 않은 것으로 보인다. 탈질이 가능한 pH는 6.5~8.5의 범위라고 알려져 있는데(Prakasam et al., 1972), 무산소조는 포기조의 질산화 상태에 따라 다소 차이가 있었으나 연중을 통하여 7.8~8.7범위로 적정하게 유지되었다.

Fig. 5는 온도에 따른 질소제거 특성을 나타낸 것이다. 방역에 의한 영향을 제외한다면, 반응조의 온도가 35°C이하로 운전될 때 NH<sub>4</sub>-N과 용존성 질소(NH<sub>4</sub>-N + NO<sub>x</sub>-N)의 제거율은 각각 99%이상 및 98%이상을 보였다. 그러나 35°C 이상에서는 유입부하를 감소시켰음에도 불구하고 NH<sub>4</sub>-N과 용존성 질소의 제거율은 모두 95% 이하로 감소하는 경향을 보였다. 35°C 이하로 운전될 때 NH<sub>4</sub>-N 및 용존성 질소제거율은 각각 평균 약 0.12 및 0.11 kgN/m<sup>3</sup> reactor-day였다. 반면에 35°C 이상에서 지속적으로 운전한 경우에는 낮은 유입부하에도 불구하고 질산화 저해가 발생하였으며, NH<sub>4</sub>-N 및 용존성 질소제거율은 모두 평균 약 0.09 kgN/m<sup>3</sup> reactor-day

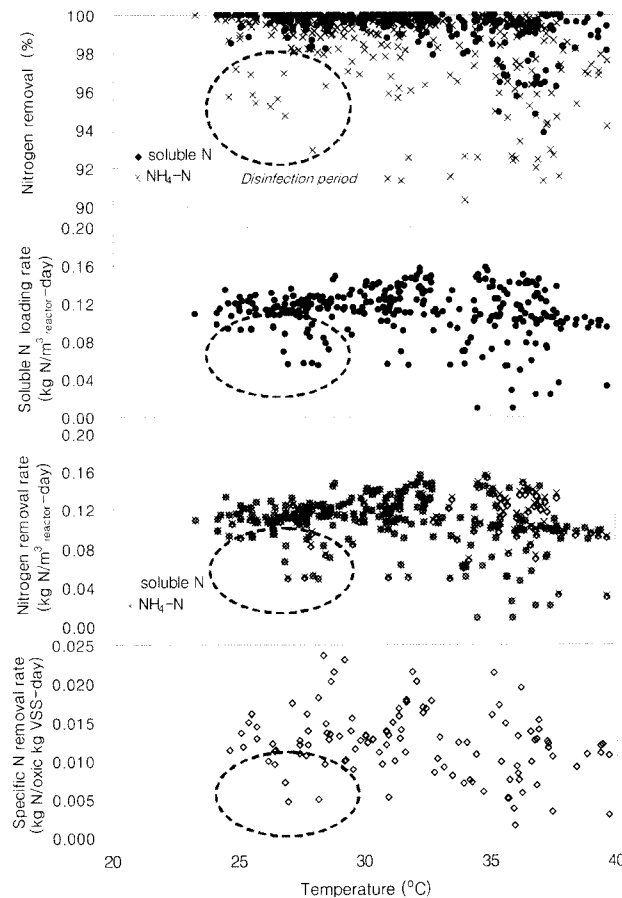


Fig. 5. Nitrogen removal and temperature.

로 저하하였다. Choi 등(2005)은 수정된 MLE 공정으로 구성된 full-scale에서의 돈사분뇨처리연구에서 생물학적 질산화-탈질은 반응조 온도가 35°C이하에서 우수하게 일어났으며, 35°C 이상에서는 고온에 따른 질산화 활성이 감소하므로 암모니아 스트립핑이 질소제거의 주된 메카니즘이라고 보고하였다. 포기조 미생물을 기준으로 한 비질소제거율은 정상상태에서는 0.016 kgN/kgVSS-day인 반면에 35°C이하에서는 방역기간동안 0.005 kgN/kgVSS-day까지 저하하였으며, 35°C이상에서는 평균 0.008 kgN/kgVSS-day의 제거율을 보였다.

3.2. 온도에 따른 pH와 free ammonia의 변화

Fig. 6은 포기조의 FA 농도에 따른 질산화 활성을 나타낸 것이다. 본 처리시설의 질산화조는 안정운전조건에서는 free ammonia 농도 약 3~25 mg/L로 유지되었으며, 온도상승이나 방역에 의한 질산화 저해시 약 60 mg/L 이상으로 상승하였다. 이때 포기조의 NH<sub>4</sub>-N은 200 mg/L 이상으로 상승하였다. 이 현상은 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 온도가 상승함에 따라 질산화가 저해되었고 포기조의 NH<sub>4</sub>-N 농도와 pH가 상승함에 따라 FA가 증가한 것으로 판단된다. 결국 온도 상승은 FA의 증가를 유발하며 FA에 의해 질산화가 저해된 것으로 사료된다.

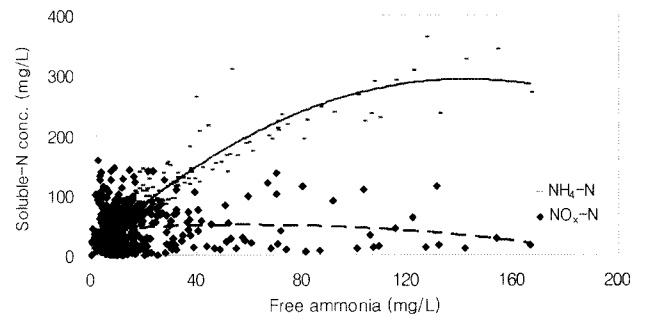


Fig. 6. Soluble nitrogen depending on free ammonia in oxic reactor.

Fig. 7은 pH에 따른 용존성 질소의 변화특성을 FA, NH<sub>4</sub>-N, 및 NO<sub>x</sub>-N과 관련하여 도식화한 것이다. 질산화 과정에서는 H<sup>+</sup>이온이 생성됨에 따라 pH가 저하되며, pH는 질산화에 큰 영향을 미치는 인자이다. 따라서 질산화 과정에서 생성되는 H<sup>+</sup>이온을 중화할 수 있는 충분한 알칼리도가 존재하지 않으면 pH는 지속적으로 감소하여 질산화가 저해된다. Nitrosomonas와 Nitrobacter는 pH 7.5~8.5의 범위에서 최적의 성장을 보이며, 적응에 의해 최적 pH는 더 넓어지게 된다(Painter, 1977). FA 농도는 total ammonia (TA) 농도와 pH, 온도에 의해 영향을 받게 되는데, Anthonisen 등(1976)은 10~150 mg/L의 FA 농도에서는 아질산성 질소 산화균은 물론 암모니아 산화균도 저해된다고 하였는데, 본 연구결과에서는 FA가 약 150 mg/L 이상에서는 질산화가 거의 중지되었다. 본 연구에서 pH 8.5이상에서는 약 50 mg/L 이상의 FA와 120 mg/L 이상의 NH<sub>4</sub>-N이 유지되었다. 소독이나 고열에 의한 활성저하 후 초기회복기를 제외

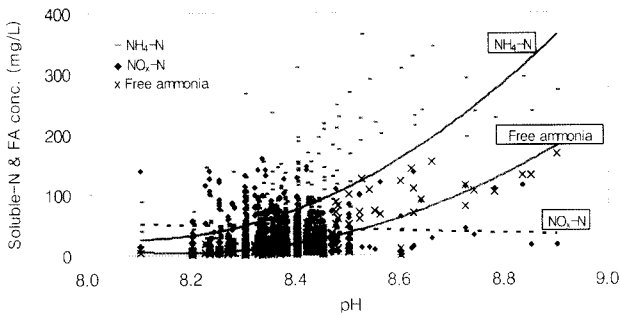


Fig. 7. Variation of soluble nitrogen depending on pH in oxic reactor.

하고서 NO<sub>x</sub>-N은 pH 약 8.5이상에서는 감소하는 경향을 보였다.

### 3.3. 생물반응조의 물질수지

Fig. 8은 생물반응조에서의 물질수지를 나타낸 것이다. Lab-scale과 달리 full-scale에서는 고려하기 어려운 복잡한 반응과 영향인자가 관여하므로 실질적인 물질수지를 맞추기는 사실상 매우 어려웠다. 평균온도 약 32°C의 안정조건에서 물질수지에 근거한 COD, SCOD, TKN 및 NH<sub>4</sub>-N의 제거율은 각각 66.6%, 89.7%, 86.6% 및 99.3%였다.

#### 3.3.1. 유기물 수치

TCOD/TKN 비율이 평균 약 8.3인 돈사분뇨 전처리수를 유입수 및 유출수 기준으로 생물반응조에서 1 kg의 T-N을 제거하기 위해 소모된 COD 및 SCOD 소모량은 각각 6.7 및 3.4 kg이었다. 반면에 무산소조에서 1 kg의 NO<sub>x</sub>-N을 탈질하는데 소모된 COD 및 SCOD 소모량은 각각 8.9 및 7.0 kg이었다. 이 수치는 탈질에 관여하는 탄소원의 종류에

따라 상이한 것으로 알려져 있는데, Bridle(1982)과 Henze 등(1995)은 공업적 원수 자체 탄소원을 사용할 경우 NO<sub>3</sub>-N 1 kg을 제거하기 위하여 탈질에 필요한 탄소원은 3.26(전분공정 유출수)-9.65 kg(치즈제조 여과수)으로 높게 나타났다고 보고하였다. 배 등(2001)은 평균 SCOD 10,754 mg/L 및 NH<sub>4</sub>-N 2,211 mg/L인 돈사폐수를 이용한 파이롯 실험에서 NO<sub>x</sub>-N 1 kg을 탈질하기 위하여 부분질산화에서는 6.42, 완전질산화에서는 8.44 kg의 COD가 소모되었다고 보고하였다. 본 연구의 full-scale에서는 많은 양의 폐수가 포기조에서 무산소조로 이송(8Q)되었는데, 탈질시 DO가 존재할 경우 유기물의 소요량이 증대한다는 Koch 등(1997)의 연구결과와도 관련이 있을 것으로 사료된다.

#### 3.3.2. 질소 수치

포기조에 유입된 677.6 kg/day의 TKN 중에서 180.2 kg/day는 제거되거나 NO<sub>x</sub>-N으로 전환되었다. 일반적으로 포기조에서는 세포합성과 질산화를 제외하고 생물학적인 질소의 전환은 일어나지 않는다. 따라서 무산소조에서 유입된 677.6 kg/day의 TKN 중에서 145.1 kg은 세포합성이나 암모니아 형태로 스트립핑된 것으로 보이며, 이는 포기조에 유입된 TKN의 21.4%에 해당한다. 질산화 반응식에서 미생물생산량은 *Nitrobacter*가 관여하는 완전질산화의 경우 제거된 1 kg의 NH<sub>4</sub>-N당 0.17 kg의 biomass와 0.021 kg의 N에 해당하므로(US EPA, 1993) 세포합성에 의한 제거는 0.74 kgN(35.1 × 0.021)으로 계산된다. 결국 포기조에 유입된 TKN 중에서 약 21.3%인 144.4 kg이 스트립핑에 의한 제거로 나타나는데, 이는 full-scale임을 감안하더라도 매우 높은 수치로 판단된다. Ford 등(1980)은 고농도 질소를 함유한 폐수의 질산화과정에서 암모니아 스트립핑을 실험한

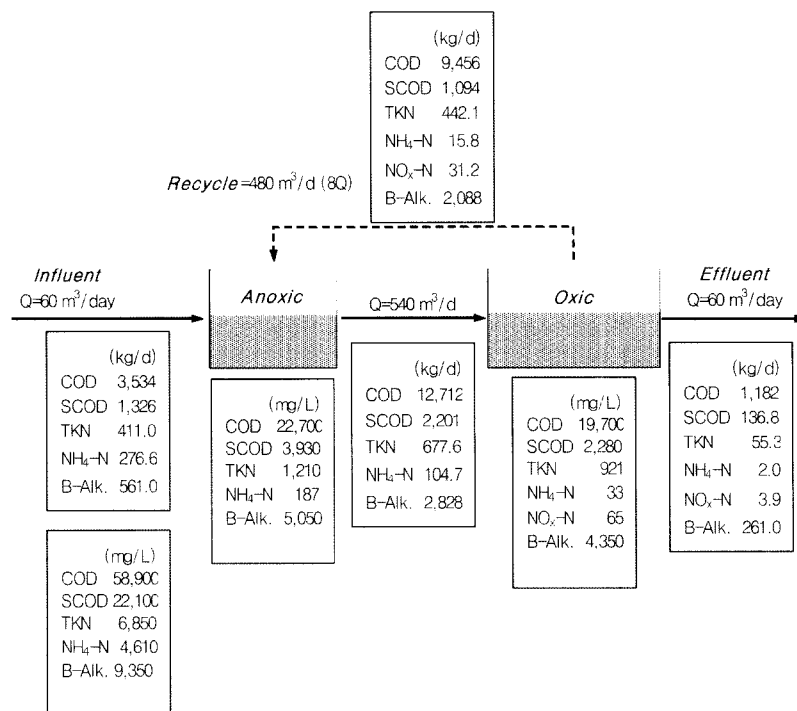


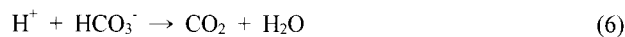
Fig. 8. Mass balance in bioreactor.

결과 pH 8.3~8.5의 범위에서는 10%정도의  $\text{NH}_4^+$ 가 암모니아 스트립핑에 의해 제거되었다고 보고하였다. 따라서 포기조에서 스트립핑에 의해 제거된 것으로 계산되는 21.3%는 또다른 반응이 관여하였을 가능성을 높인다. 그 중의 하나가 포기조 벽에 형성된 생물막과 무산소 구역의 존재이다. 포기조에는 반응조 벽에 3~5 mm의 생물막이 형성되어 있었으며, 산기관과 반응조 저부 사이에는 약 15~20 cm의 간격이 존재하고 있었다. 또한 산기관의 노후화 및 공기라인의 폐쇄 등으로 인하여 저산소 상태가 발생하는 구역이 존재한 것으로 나타났다. 따라서 생물막과 반응조의 무산소 구역에서 일부 탈질이 일어났을 가능성이 매우 높다. Full-scale에서 돈사폐수처리를 연구한 Choi 등(2005)도 고농도와 고온에서 이루어지는 돈사폐수처리에서 비록 부유슬러지에 의한 것보다는 낮지만 생물반응조 벽에서의 생물막의 성장이 질소제거에 매우 중요하다고 하였다.

### 3.3.3. 알칼리 수치

생물반응조에 유입된 폐수의 TKN에 대한 중탄산 알칼리도 비율은 1.9였다.  $\text{NO}_3\text{-N}$  1 kg이 메탄올을 외부탄소원으로 하여 탈질되면 이론상 3.57 kg의 알칼리도가 회복되므로, 무산소조에서는 질산화조에서 반응된 31.2 kg/day의  $\text{NO}_x\text{-N}$ 가 탈질되면서 이론상 111.4 kg/day의 알칼리도가 회복될 것으로 예상되는데, 실측치는 약 78 kg/day였다. 이 결과는 1 kg의  $\text{NO}_x\text{-N}$ 가 탈질하면서 약 2.5 kg의 알칼리도가 회복된 것으로서 이론적인 3.57 kg의 약 70%에 해당한다. 탈질에 의한 알칼리도 회복량은 탄소원에 따라 상이하나 실제 2.3~3.0 g의 범위에 있다. 설계시 실제 적용치는 3.0(U.S. EPA, 1975; Barnes et al., 1983)이며, Hortskotte 등(1974)은 2.9~3.0이라고 하였다. 한편 호(1999)는 돈사폐수의 아질산화-탈질공정에서 탈질시 제거  $\text{NO}_x\text{-N}$ 당 2.9~3.15 kg의 알칼리도가 생성되었다고 보고하였다. 호기조에서 생성된  $\text{NO}_x\text{-N}$ 은 유출수에 3.9 kg 및 반응수에 31.2 kg 등 총 35.1 kg이었다. 이 수치를 기준으로 소모된 알칼리도를 산정하면, 1 kg의  $\text{NO}_x\text{-N}$ 가 생성되는데 약 10.77 kg의 알칼리도가 소모된 것이 된다. 이 값은 이론적인 7.14 kg과 큰 차이를 보이고 있는데, 이 결과는 포기조에서의 중탄산의 스트립핑과 고농도 질소의 질산화 반응과 관련된 것으로 보인다.

질산화 공정은  $\text{H}^+$ 를 생성하므로 산생성효과를 나타내어 pH가 저하하며(식 (3)과 (5)), 식 (6)과 같이 포기과정에서 중탄산( $\text{CO}_2$ )의 스트립핑에 의해 완전하게 보상된다(Mulder et al., 2001).



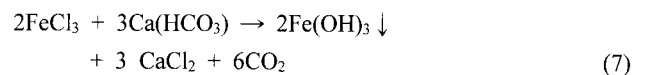
본 연구의 포기조에서는 질산화에 따른 pH의 저하현상은 일어나지 않았는데, 생성된  $\text{H}^+$ 를 완충하는데 추가로 알칼리도가 소모된 것으로 사료된다.

### 3.4. 응집 및 탈수

돈사분뇨는 생물학적 처리 후에도 침전이 어려울 뿐만아

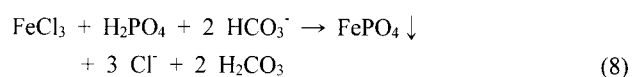
니라 난분해성 고형물이 다량 포함되어 있으므로 본 처리 공정에서는 침전지없이 생물학적으로 처리된 폐수전량을 탈수하는 방법을 채택하였다. 화학적 응집 및 탈수과정에서는 염화제이철( $\text{FeCl}_3$ )을 응집제로 사용하여 용해상태로 존재하는 아미노산이나 단백질 등의 양전해질(ampholyte) 물질을 등전점(isoelectric point)인 pH 4.0~4.5 범위로 조정하여 응집시켜 고액분리를 하였고 양이온성인 폴리메타크릴산아미노알킬에스테르성분의 고분자응집제(Polymer flocculant)를 부가적으로 병용하였다.

현탁되어 있는 미립자는 염화제이철의 투입에 의해 응집된다. 이는 염화제이철이 수중의 알칼리도와 반응하여 생성된 수산화제이철의 영향으로 기인되는 것으로서, 미립자는 음이온성을 띠고 있어  $\text{Fe}^{3+}$ 의 양이온과 전기적으로 중화되어 서로 엉키게 되어 응집이 된다(식 (7)). 또한 염화제이철의 산화력으로 인하여 살균, 탈색, 탈취 및  $\text{NH}_4\text{-N}$ , BOD와 COD를 제거한다.



돈사분뇨에 대한 여러 연구에서(Bicudo et al., 1995; Germirli et al., 1993; Bortone et al., 1992) 생물학적으로 처리하기 어려운 COD(NBDCOD)는 250~600 mg/L라고 보고하였다. 본 연구에서 생물반응조의 유출수에는 2,280 mg/L의 SCOD가 포함되어 있는데, 이는 원 분뇨 COD의 약 3.4% (SCOD의 약 11%)로서 생물학적으로 분해가 어려운 난분해성 물질로 사료된다. 생물반응조에서 분해되지 않은 SCOD의 91.4%는 탈수공정에서 제거되었다. Choi 등(2005)은 돈사폐수를 분석한 결과, 원분뇨의 난분해성 COD와 유기질소는 각각 3.0~9.1% 및 0.7~1.0%라고 보고하였다. Germirli 등(1993)은 고농도 유기물을 함유한 축산분뇨를 생물학적으로 처리할 경우, 미생물의 생성과 사멸에 따른 대사과정의 부산물로서 SMP(soluble microbial product)가 다량 생성되며, 잔류하는 SMP 등은 멜라노이딘과 휴민산으로 불리는 갈색의 색소를 띠게 되므로 생물학적으로 제거하기 어렵고 시각적으로도 오염감이 강하여 적절한 처리가 필요하다고 하였다.

염화제이철을 사용한 응집공정은 잔류한 난분해성 COD(nonbiodegradable COD) 뿐만아니라 생물반응조에서 제거되지 않은 대부분의 인(P)도 제거하였다. 인은 염화제이철에 의한 화학적 응집침전으로 제거된다(식 (8)). 생성된  $\text{FePO}_4$ 의 용해도는 pH에 의존하며, pH 4.5~4.8사이에서 용해도가 가장 낮기 때문에 제거가 용이하였다.



### 3.5. 전체공정의 요약

Fig. 9는 정상운전조건에서 혐잡물처리, 생물반응조, 화학적 탈수 및 여과공정을 거치는 동안 제거되는 수질을 단계



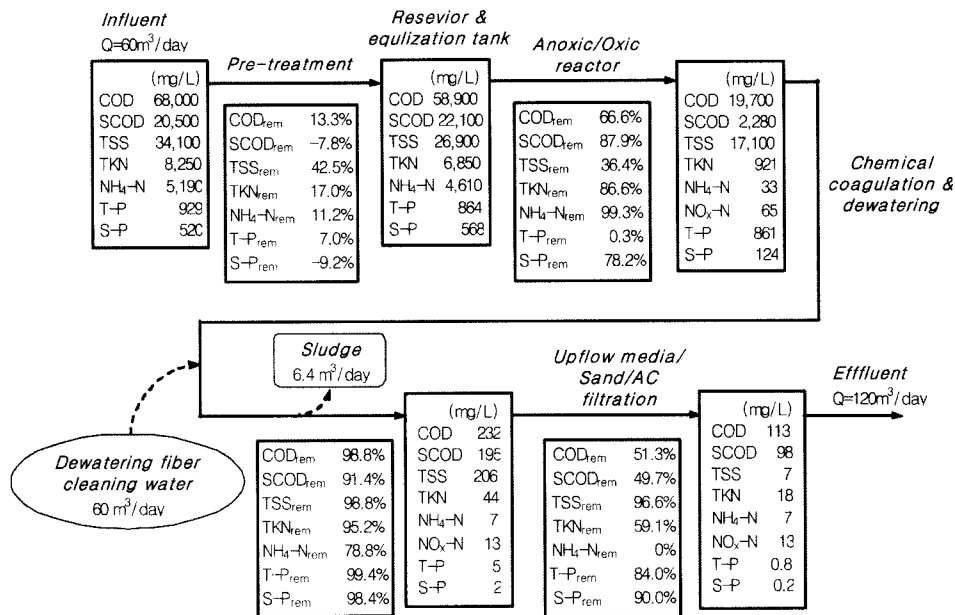


Fig. 9. Concentration variations in full-scale plant.

적으로 도식화 한 것이다. 생물반응조에서는 저류조에서 유입된 돈사분뇨 중 COD 66.6%, TKN 36.4%, NH<sub>4</sub>-N 99.3% 및 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 78.2%를 제거하였다. 비록 탈수과정에서 여과포 세척수의 첨가로 인하여 2배의 회석효과를 보였지만, 외부 탄소원을 사용하지 않고서도 정상운전조건에서 방류수는 COD, SS, T-N 및 T-P 모두 99.95% 이상 제거가 가능하였으며, 각각 2 mg/L, 113 mg/L, 7 mg/L, 38 mg/L 및 0.8 mg/L의 유출수질을 보였다. 생물반응조에서 처리한 일일 60 m<sup>3</sup>의 처리액을 전량탈수함에 따라 약 6.4 m<sup>3</sup>의 탈수슬러지가 발생하였다.

#### 4. 결론

슬러리상 돈사분뇨를 처리하기 위하여 full-scale의 축산분뇨공공처리시설에서 수정된 MLE 공정으로 처리한 결과, 생물처리액의 전량 탈수와 여과공정을 거칠 경우 COD 200 mg/L 및 T-N 60 mg/L의 엄격한 방류수질을 충분히 만족하였다. 생물반응조는 방역이 심해지는 3~5월과 반응조의 온도가 약 35°C이상으로 상승하는 하절기에 처리효율이 급격히 저하하였다. 따라서 소독잔재물을 불활성화하거나 저감할 수 있으며 하절기 반응조 온도를 35°C이하로 유지하는 대책이 필요한 것으로 사료된다. 또한 생물반응조에서 처리한 액은 전량 화학적 탈수로 처리하고 여과공정을 거침에 따라 난분해성 COD와 색도 등이 제거되어 우수한 방류수질을 유지할 수 있었으나, 다량의 탈수슬러지가 발생하였다. 따라서 생물반응조 전단계에 혐기성 공정을 추가하여 슬러지를 감량화 하는 것이 필요한 것으로 보이며, 슬러지의 퇴비화 등 재이용에 대한 대책이 필요한 것으로 보인다.

#### 참고문헌

농림부, 환경부, 가축분뇨 관리·이용대책 (2004).

박종용, 고준혁, 라원식, 돈사형태 및 계절별 축산폐수의 특성에 관한 연구, *한국폐기물학회지*, **20**(2), pp. 162-168 (2003).

배우근, 고평범, 이용우, 이창호, 단축질소제거공정을 이용한 양돈폐수의 처리, *Proc. of Livestock Wastewater Symposium*, Feb. 23, Korea University, Seoul, Korea, pp. 39-47 (2001).

정윤진, 축산폐수처리시설 설치·운영 개선방안 수립을 위한 연구보고서 (2001).

최의소, *상하수도공학*, 청문각, 서울, pp. 359-398 (1999).

호재호, *아질산화-탈질 반응을 이용한 돈사폐수로부터의 질소 제거*, 고려대학교 석사학위논문 (1999).

환경부, 2003 축산폐수처리통계 (2004).

황인수, 민경석, 윤주환, 슬러리상 돈사폐수의 혐기성 처리수의 아질산성 질소 축적, *한국물환경학회지*, **22**(4), pp. 711-719 (2006).

Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. S. and Srinath, E. G., Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid, *J. Wat. Pollut. Cont. Fed.*, **48**, pp. 835-852 (1976).

APHA, WEF and ASCE, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20<sup>th</sup> Eds. Washington DC, U.S.A. (1998).

Barnes, D. and Bliss, P. J., *Biological Control of Nitrogen in Wastewater Treatment*, E&F. N. Spon Ltd, London (1983).

Bicudo, J. R. and Svoboda, I. F., Intermittent Aeration of Pig Slurry-Farm Scale Experiments for Carbon and Nitrogen Removal, *Wat. Res.*, **13**, pp. 185-195 (1995).

Bortone, G., Gemelli, S., Rambaldi, A. and Tilche, A., Nitrification, Denitrification and Biological Phosphate Removal in Sequencing Batch Reactors Treating Piggery Wastewater, *Wat. Sci. Technol.*, **26**, pp. 977-985 (1992).

Bridle, T., Discussion of Industrial Wastes as Carbon Sources in Biological Denitrification, *Wat. Environ. Res.*, p. 1613 (1982).

Buchauer, K., A Comparison of Two Simple Titration Procedures to Determine Volatile Fatty Acids in Influent

- to Wastewater and Sludge Treatment Processes, *Water SA*, **24**(1), pp. 49-56 (1998).
- Choi, E., Kim, D., Eum, Y., Yun, Z. and Min, K. S., Full-Scale Experience for Nitrogen Removal from Piggery Waste, *Wat. Environ. Res.*, **77**(4), pp. 381-389 (2005).
- Eum, Y. and Choi, E., Optimization of Nitrogen Removal Piggery Waste by Nitrite Nitrification, *Wat. Sci. Tech.*, **45**(12), pp. 89-96 (2002).
- Ford, D. L., Churchwell, R. L. and Kachtick, J. W., Comprehensive Analysis of Nitrification of Chemical Processing Wastewater, *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, **52**, pp. 2726-2746 (1980).
- Germirli, F., Bortone, G., Orhon, D. and Tilche, A., Fate of Residuals in Nitrification-Denitrification Treatment of Piggery Wastewater, *Biores. Technol.*, **45**, pp. 205-211 (1993).
- Henze, M., Harenmoes, P., Cour Jansen, J. and Arvin, D., *Wastewater Treatment : Biological and Chemical Processes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1995).
- Hortskotte, G. A., Niles, D. G. and Parker, D. S., Full Scale Testing of a Water Reclamation System, *J. Water Pollut. Control. Fed.*, **46**, pp. 181-197 (1974).
- Koch, G. and Siegrist, H., Denitrification with Methanol in Tertiary Filtration, *Wat. Res.*, **31**(12), pp. 3029-3038 (1997).
- Leslie, G. C. P. and Lim, H. C., *Biological Wastewater Treatment*, pp. 787-831, Marcel Dekker Inc., New York (1980).
- Mulder, J. W., van Loosdrecht, M. C. M., Hellinga, C. and van Kempen, R., Full-Scale Application of the SHARON Process for Treatment of Rejection Water of Digested Sludge Dewatering, *Wat. Sci. Tech.*, **43**(11), pp. 127-134 (2001).
- Osada, T., Haga, K. and Harada, Y., Removal of Nitrogen and Phosphorus from Swine Wastewater by the Activated Sludge Units with the Intermittent Aeration Process, *Wat. Res.*, **25**(11), pp. 1377-1388 (1991).
- Painter, H. A., Microbial Transformations of Inorganic nitrogen, *Prog. Wat. Technol.*, **8**(4/5), pp. 3-29 (1977).
- Prakasam, T. B. S. and Loehr, R. C., Microbial Nitrification and Denitrification in Concentrated Wastes, *Wat. Res.*, **6**, pp. 859-869 (1972).
- Ra, C. S., Lo, K. V., Shin, J. S., Oh, J. S. and Hong, B. J., Biological Nutrient Removal with an Internal Organic Carbon Source in Piggery Wastewater Treatment, *Wat. Res.*, **34**(3), pp. 965-973 (2000).
- Rittmann, B. E. and McCarty, P. L., *Environmental Biotechnology : Principles and Applications*, McGraw-Hill Inc., New York, NY 10020, pp. 470-496 (2001).
- Ruiz, G., Jeison, D. and Chamy, R., Nitrification with High Nitrite Accumulation for the Treatment of Wastewater with High Ammonia Concentration, *Wat. Res.*, **37**, pp. 1371-1377 (2003).
- Soap and Detergent Association, *Principles and Practice of Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater*, Cewis publishers co., New York, NY (1991).
- Su, J. S., Kung, C. M., Lin, J., Lian, W. C. and Wu, J. F., Utilization of Sequencing Batch Reactor for in situ Piggery Wastewater Treatment, *J. ENVIRON. SCI. HEALTH*, **A32**(2), pp. 391-405 (1997).
- U.S. EPA, *Manual Nitrogen Control*, EPA/625/R-936/010, Washington, D.C. (1993).
- U.S. EPA, *Process Design Manual for Nitrogen Control*, Washinton, D.C. (1975).
- Yang, P. Y. and Wang, Z., Integrating an Intermittent Aerator in a Swine Wastewater Treatment System for Land-limited conditions, *Bioresource Technology*, **69**, pp. 191-198 (1999).